

## 序

石油化学工业是以石油(包括天然气)为基础的有机合成工业,是对石油进行充分综合利用的工业。自从二十世纪初美国在世界上首创了这项工业技术以来,石油化学工业在世界范围内得到突飞猛进的发展,当前已成为世界经济体系的一个重要领域,日益受到世界各国的高度重视,并成为衡量一个国家经济实力和工业水平的重要标志。

我国的石油化学工业是五十年代末期六十年代初期开始发展的。七十年代以后,随着我国引进国外大型石油化工生产成套装置和先进技术,我国的石油化学工业的生产技术水平有了很大的提高,现在已成为我国国民经济的重要组成部分。同时,由于石油化学工业具有资金密集、技术密集,其后继产品生产劳动力密集的特点,它一方面可以大量为国家创造财富,一方面又可以容纳大量劳动力,这对于我们当前的四化建设具有十分重大的意义,是值得大力发展的,但由于石油化学工业是我国新兴的工业,对它的基础理论和专业知识还缺少系统的整理和总结,为弥补这方面的不足,北京大学徐日新教授在晚年年老体弱病魔缠身的情况下,以顽强的毅力,经过两年辛勤劳动,终于在1979年完成本书编著工作。不幸的是1981年1月3日徐日新教授离开了我们。为纪念他,今由石油工业出版社编辑出版,希望能对石油化学工业发展起到一定作用。

本书著者根据我国目前石油化学工业的生产水平,结合外国在石油化工方面的先进经验,重点介绍了石油化工生产的基本原理;烷烃、烯烃、环烷烃、芳烃等烃类的主要有机化学反应机理;石油化工原料的制取,分离技术路线,工艺方法以及石油化工产品的生产工艺及其产品的各种用途。

为了适应广大从事石油化学工业的工程技术人员和管理干部的需要,本书在编写过程中尽量做到深入浅出简明易懂,在

深度和广度上做了一定的安排，以尽量满足不同水平读者的需要。同时，对与国外技术文献有关的内容，均加以小标注，并将原文出处列于各章的后面，以便于读者查阅。

本书在编写过程中，得到有关方面的专家学者，有关工厂的领导、技术人员和工人的热情帮助和支持，在此我代著者向他们表示衷心的感谢！并欢迎他们阅后提出宝贵意见。

**袁翰青**

1983年3月25日

# 目 录

第一章 绪论..... 1	§ 2 氧化反应机理 .....54
§ 1 石油化学工业发展	§ 3 气相氧化 .....57
概况 ..... 1	§ 4 液相氧化 .....82
§ 2 石油化学工业在国民	§ 5 合成气的生产 .....65
经济中的作用 ..... 4	§ 6 合成气的工业用途 .....68
参考文献 ..... 9	一、合成氨及尿素 .....69
第二章 石油化工原料的	二、合成甲醇 .....73
制取 .....10	三、费-托氏合成烃.....79
§ 1 石油的组成 .....10	§ 7 炭黑的制取 .....81
§ 2 石油气及合成气 .....14	参考文献 .....83
§ 3 石油化工原料的主要来源	第四章 烷烃的氯代反应 .....85
——烷烃的化学转化 .....16	§ 1 概述 .....85
一、烷烃的催化脱氢 .....16	§ 2 甲烷的热氯代反应 .....88
二、烷烃的热解 .....21	§ 3 乙烷的热氯代反应 .....93
三、烷烃的催化裂解 .....23	§ 4 丙烷的热氯代反应 .....94
四、热重整及催化重整 .....24	§ 5 丁烷的热氯代反应 .....96
五、异构化反应 .....28	§ 6 催化氯代反应 .....99
六、烷基化反应 .....29	§ 7 光氯代反应.....101
七、叠合反应 .....29	§ 8 戊烷及高级烷烃的氯
§ 4 石油化工原料的分离	代反应.....102
方法 .....30	§ 9 氯解.....104
一、液体——蒸气系统 .....30	§ 10 烷烃的直接氟代反应 ...105
二、液体——液体系统 .....43	参考文献.....107
三、液体——固体系统 .....43	第五章 烷烃的硝化、磺化
四、固体——蒸气系统 .....46	及其它反应.....109
参考文献 .....52	§ 1 烷烃的气相硝化反应.....109
第三章 烷烃的氧化反应 .....54	§ 2 烷烃的液相硝化反应.....116
§ 1 概述 .....54	§ 3 硝基烷烃的性质及其

工业用途.....	117	§ 7 深冷分离.....	157
§ 4 硝基烷烃的反应.....	118	§ 8 深冷分离的典型流程	
一、与醛和酮的缩合反应.....	118	——乙烯的生产.....	160
二、水解反应.....	119	§ 9 深冷分离中节约能量	
三、氯代反应.....	120	的措施.....	165
四、还原反应.....	121	§ 10 乙烯的工业用途及物	
§ 5 烷烃的磺化反应.....	121	理常数.....	168
§ 6 烷烃的其它反应.....	123	§ 11 丙烯的生产、用途及	
一、二硫化碳的制取.....	124	物理常数.....	169
二、噻吩的制取.....	124	§ 12 丁烯类的生产及其	
参考文献.....	125	用途.....	172
第六章 烯烃的生产.....	126	§ 13 戊烯类及其它高级烯	
§ 1 概述.....	126	烃的生产及其用途.....	176
§ 2 烯烃的生产方法.....	128	参考文献.....	185
一、气态烃的热解.....	128	第七章 烯烃的水合反应.....	187
二、液态烃的热解.....	131	§ 1 概述.....	187
三、烷烃热解的设备.....	134	§ 2 乙烯的水合反应	
四、含油污水的处理.....	137	——乙醇的生产.....	192
§ 3 其它的热解方法.....	139	一、生产方法.....	192
一、凯洛格(Kellogg)蒸汽		二、乙醇的工业用途.....	196
热解法.....	139	§ 3 丙烯的水合反应	
二、卵石炉热解法.....	139	——异丙醇的生产.....	197
三、移动床热解炉法.....	140	一、生产方法.....	197
四、再生炉热解法.....	141	二、反应机理.....	200
五、赫司特(Hochster)焦		三、生产工艺.....	201
球热解法.....	142	四、工业用途.....	201
六、砂子沸腾床热解法.....	142	§ 4 丁烯的水合反应——仲丁	
§ 4 热(裂)解气的分离.....	144	醇及叔丁醇的生产.....	203
§ 5 热(裂)解气的预处理		§ 5 高级烯烃的水合反应	
方法.....	147	——高级醇类的生产.....	205
§ 6 制冷过程.....	153	一、仲醇类——可借直接	
一、冷冻循环制冷.....	154	水合法制成.....	205
二、节流膨胀制冷.....	156	二、伯醇类——只能用	



间接法制成.....	206	§ 2 氧氯化法.....	257
三、高级醇类的工业		§ 3 乙烯氧氯化法制氯乙烯.....	260
用途.....	209	§ 4 其它生产氯乙烯的方法.....	264
§ 6 醚类的生产.....	209	§ 5 氯乙烯的性质及其用途.....	265
参考文献.....	211	§ 6 丙烯与氯的主要反应	
第八章 烯烃的氧化反应.....	212	产物.....	266
§ 1 烯烃的气相氧化.....	212	一、丙烯基氯(或称 3-氯	
§ 2 烯烃气相氧化的实际		丙烯)及丙烯醇.....	266
应用.....	215	二、甘油.....	270
一、丙烯醛和丙烯酸		三、环氧氯丙烷及环氧	
生产.....	215	树脂.....	275
二、醋酸乙烯酯的生产.....	220	§ 7 丁烯及其它高级烯烃	
§ 3 烯烃的其它气相氧化		与氯的反应.....	277
反应.....	227	§ 8 烯烃与氯化氢的反应.....	280
§ 4 烯烃的液相氧化.....	228	§ 9 烯烃与次氯酸的反应.....	282
§ 5 烯烃液相氧化的实际		§ 10 烯烃与溴及溴化物的	
应用.....	231	反应.....	287
一、乙烯氧化制乙醛.....	231	参考文献.....	289
二、丙烯氧化制丙酮和		第十章 烯烃类的其它反应.....	290
丁烯氧化制甲乙酮(丁		§ 1 烯烃与硫化化合物的反应.....	290
酮-(2)).....	238	§ 2 烯烃与一氧化碳的反应	
三、乙烯液相氧化制丙烯		——Oxo合成反应.....	292
酸的新路线.....	239	一、Oxo 合成的影响	
四、直链高级醇类的生产.....	242	因素.....	294
参考文献.....	245	二、Oxo 合成在工业中的	
第九章 烯烃与卤素化合		应用.....	295
物的反应.....	247	三、Oxo 合成反应的改	
§ 1 乙烯与氯的主要反应		进.....	300
产物.....	247	四、其它合成反应.....	302
一、二氯乙烷.....	247	§ 3 烯烃与氨的反应.....	304
二、三氯乙烯及全氯乙烯.....	250	一、丙烯氨氧化法制丙	
三、二氯乙烯.....	254	烯腈.....	305
四、氯乙烯.....	255	二、丙烯氨氧化法的影响	

因素	306
三、丙烯氨氧化法的工艺条件	314
四、工艺流程	317
五、丙烯腈生产的三废处理和安全防护	322
六、丙烯腈的性质和用途	324
七、丙烯腈生产工艺的改进	325
§ 4 烯烃与氮化合物的其它反应	326
§ 5 烯烃与酸类及酸类衍生物的反应	329
§ 6 烯烃与芳族化合物的反应	331
参考文献	333
第十一章 氧化烯烃	336
§ 1 氧化乙烯(也称环氧乙烷, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	336
一、概述	336
二、直接氧化法的工艺流程	339
§ 2 氧化乙烯的典型反应及其工业用途	341
一、与水的反应	342
二、与醇、酚及酸的反应和产物用途	350
三、与氨及胺类的反应	354
四、与其它含活泼氢化合物的反应	359
五、氧化乙烯的其它反应	363
§ 3 高级烯烃氧化物	365

一、氧化丙烯的生产方法、性质及用途	365
二、其它高级氧化烯烃	378
参考文献	377
第十二章 二烯烃类	379
§ 1 丁二烯的性质、来源及用途	379
§ 2 石油路线制丁二烯	380
一、从石油裂解气的 $\text{C}_4$ 馏分中提取丁二烯	382
二、正丁烯脱氢制丁二烯	387
三、丁烷脱氢制丁二烯	395
四、化学脱氢法制丁二烯	397
§ 3 乙醇路线制丁二烯	398
§ 4 乙炔路线制丁二烯	400
§ 5 其它二烯烃类的生产	402
§ 6 二烯烃类的反应及其用途	408
参考文献	417
第十三章 炔烃类	419
§ 1 乙炔的生产方法	419
一、碳化钙法	419
二、烷烃热解法	420
§ 2 两阶段火焰法制乙炔	429
§ 3 乙炔的分离	430
§ 4 高级炔烃的生产	435
§ 5 乙炔的主要反应及其工业新用途	437
一、乙炔对羰基化合物的加成	437
二、乙炔的聚合反应	440
三、乙炔对酸类、醇类等	442

四、乙炔与一氧化碳的 反应.....	444
五、其它反应及用途.....	447
<b>参考文献</b> .....	448
<b>第十四章 环烷烃类</b> .....	449
§ 1 环烷烃类的生产.....	449
§ 2 环烷烃类的特性.....	454
§ 3 石油环烷烃的分离.....	457
§ 4 苯加氢制环己烷的典 型生产工艺.....	460
一、UOP法(美国环球油品公 司Universal oil products Co. 专利) ...	461
二、IFP法(法国石油 研究院专利).....	462
§ 5 环己烷的工业用途.....	464
一、聚酰胺-66(尼龙-66)的 生产.....	464
二、聚酰胺-6(尼龙-6)的 生产.....	477
§ 6 尼龙-66及尼龙-6的 用途.....	489
<b>参考文献</b> .....	490
<b>第十五章 芳香烃</b> .....	492
§ 1 概述.....	492
§ 2 催化重整法制取芳烃.....	493
一、影响因素.....	493
二、工艺流程.....	496
§ 3 从裂解汽油中获取芳烃.....	497
§ 4 芳烃的转化.....	503
一、甲苯及其它烷基苯的 脱烷基反应.....	503
二、甲苯的歧化反应.....	504

三、C <sub>8</sub> 混合芳烃的异构化...	508
§ 5 液-液萃取分离芳烃的 方法.....	512
一、芳烃的萃取(抽提) 工艺.....	513
二、溶剂萃取的基本原理...	514
三、用于芳烃萃取的溶剂...	515
四、环丁砜的溶剂萃取.....	516
§ 6 C <sub>8</sub> 混合芳烃的分离.....	520
一、结晶分离法.....	521
二、吸附分离法.....	524
<b>参考文献</b> .....	530
<b>第十六章 芳烃的主要工业 用途</b> .....	532
§ 1 概述.....	532
§ 2 苯的主要工业用途.....	534
§ 3 乙苯的生产.....	535
§ 4 苯乙烯的生产.....	545
§ 5 其它生产苯乙烯的方法...	554
§ 6 苯酚的生产——异丙 苯法的生产过程.....	557
一、异丙苯的合成.....	559
二、异丙苯的过氧化反应...	561
三、过氧化氢异丙苯的 分解.....	564
§ 7 甲苯的主要工业用途.....	571
§ 8 二甲苯的主要工业用途...	578
一、邻二甲苯的工业用 途.....	578
二、间二甲苯的工业用途...	580
三、对二甲苯的工业用 途.....	581
<b>参考文献</b> .....	589

# 第一章 绪论

## § 1 石油化学工业发展概况

石油化学工业是以石油（包括天然气）为基础的有机合成工业。石油化学工业的兴起始于美国。西·埃利斯（C. Ellis）于1908年创建了世界上最早的石油化工实验室，经过约10年的刻苦钻研，于1917年用炼厂气中的丙烯制成最早的石油化工产品——异丙醇。1920年美孚石油公司采用他的研究成果，进行工业生产，从此开创了石油化学工业的历史。1940年，该公司又建成第一套用炼厂气为原料，生产乙烯的装置。然而，这一时期，石油化学工业只在美国得到了发展。五十年代，德、日、英、意、苏等国相继建立起石油化工企业，使这一工业领域迅速扩大。六十年代和七十年代是石油化学工业飞速发展的年代，产品产量成倍增长，不断开辟新的原料来源和增加新的品种，不仅使化学工业的原料构成发生重大变化，而且促进和带动了整个化学工业，特别是有机化学工业的发展。

从石油化学工业的代表产品——乙烯和石油化学工业的主要加工产品——塑料、合成纤维及合成橡胶的产量增长情况，可以看到它的发展规模。

1960年全世界乙烯的总产量为291.2万吨，1970年为1976.2万吨，1980年增长到约3000万吨，二十年之内乙烯产量增长近十倍。各国乙烯产量增长情况见表1-1。在同一时期，塑料的产量增长幅度与乙烯差不多，合成纤维产量增长15倍，合成橡胶产量增长3倍多。这三种产品产量增长情况，见表1-2至表1-4。

用石油和天然气作化工原料，其价值要比作燃料高得多。例如：以天然气或石脑油为原料生产合成氨，每吨氨的能耗约为1000万千卡，而以煤为原料，则每吨氨的能耗为1270万千卡。随着石油化学工业的迅速发展，在用作化工原料的能源中，液体燃料和气体燃料所占比重不断增加。以西欧为例，1979年液体及气体燃料在化工原料的能源消耗中占99%，固体

表1-1 各国乙烯产量

(单位, 万吨)

年份	全世界	美国	苏联	日本	西德	英国	法国	意大利
1960	291.2	247.2	18.1	7.8	22.8	—	8.2	8.9
1965	866.1	434.2	75.0	77.7	69.4	53.8	22.0	35.2
1970	1976.2	820.4	98.3	309.7	202.0	99.8	99.3	90.9
1975	2174.4	897.1	136.6	340.4	214.0	95.9	123.5	112.8
1980	~3000	1286.4	178.2	417.5	309.1	110.5	207.3	109.0

表1-2 各国塑料产量

(单位, 万吨)

年份	全世界	美国	苏联	日本	西德	英国	法国	意大利
1960	677.0	285.0	31.2	55.6	98.2	56.6	34.7	34.6
1965	1416.0	530.0	80.3	160.9	199.9	95.7	69.5	93.1
1970	3000.0	871.2	167.3	515.4	417.0	144.9	151.9	167.1
1975	3879.0	962.6	280.0	516.7	504.7	196.8	203.0	215.0
1980	6009.0	1700.0	350.0	751.8	671.0	234.2	290.0	285.0

表1-3 各国合成纤维产量

(单位, 万吨)

年份	全世界	美国	苏联	日本	西德	英国	法国	意大利
1960	70.2	30.7	1.5	11.8	5.2	6.1	4.5	3.4
1965	205.2	80.7	7.7	38.0	17.9	14.8	9.3	11.0
1970	470.0	150.9	16.7	97.0	49.2	33.7	17.5	21.4
1975	735.3	244.5	36.6	102.1	75.9	41.4	24.9	37.7
1980	1048.7	324.1	55.5	135.7	72.1	28.8	19.8	35.5

表1-4 各国合成橡胶产量  
(单位, 万吨)

年份	全世界	美国	苏联	日本	西德	英国	法国	意大利
1950	202.1	146.0	—	1.9	8.1	9.2	1.8	7.1
1965	323.0	184.2	51~60	16.1	17.3	17.5	14.8	12.0
1970	589.3	223.2	80	69.8	30.2	30.6	31.6	15.5
1970	685.5	198.9	160	78.9	31.6	26.1	35.0	20.0
1980	862.5	235.0	209	117.5	40.0	25.0	52.5	25.5

燃料只占1%，结束了以煤和农产品为化学工业主要原料的历史。

为了充分利用石油资源，石油化学工业不断向原料重质化的方向发展。四十年代的石油化学工业主要是利用炼厂气，五十年代使用了乙烷和丙烷，六十年代发展了石脑油的裂解，七十年代轻柴油裂解技术得到发展，而八十年代，将会是发展原油和重柴油裂解技术的年代。

石油化工的加工深度愈高，经济效果愈显著。根据国内几个行业的统计，如果以用原油作燃料发电的经济收益（利润与税收之和）为100，则炼制为油品的收益为140~220，加工成基本化工原料的收益为380~430，如果再进一步加工成合成材料，则经济收益可以提高到1030~1560。因此，石油的深度化学加工，已成为石油化学工业发展的重要趋势。

石油化学工业技术的另一重要发展方向，是节约原料和能量消耗。采用直接合成工艺，可以降低原料消耗。例如：五十年代用乙烯制乙二醇，需要先制成氯乙醇，再制成环氧乙烷，最后制成乙二醇。六十年代改为乙烯直接氧化制环氧乙烷，不再使用氯气作辅助原料。七十年代更进一步研制成功由乙烯一步合成乙二醇，使产品收率大大提高，发展催化技术，可以减少能量消耗。例如蒙埃——环球油品公司采用新催化剂，改进丙烯氨氧化法制丙烯腈的生产技术，使总的能量消耗降低30~40%。此外，保护环境和控制污染，也是石油化学工业技术发

展中的重要课题。

我国的石油化学工业是五十年代末期和六十年代初期开始发展的。最初在兰州、大连和上海等地，利用炼厂气为原料，生产少量乙烯、丁烯、合成气及其它加工产品。兰州化学工业公司从西德引进的砂子炉原油裂解装置，于六十年代末期建成并投入生产。七十年代，我国又引进了大型石油化工生产装置。其中包括北京燕山石油化工总公司年产30万吨乙烯的裂解装置和与它配套的高压聚乙烯、聚丙烯、以及其他基本有机化工生产装置。还有上海金山石油化工总厂、辽阳石油化纤总厂和吉林的乙烯裂解装置等，使我国石油化学工业的生产水平和技术水平都有了很大提高。石油化学工业的加工产品，例如塑料、合成纤维、合成橡胶等也有了大幅度增长。同时，化学工业原料构成发生了重大变化。例如：过去生产聚氯乙烯，全部用电石为原料，现在已开始使用乙烯生产聚氯乙烯；过去用苯磺化法制造苯酚，现已开始采用异丙苯氧化法生产。五十年代我国氮肥工业都是用煤、焦作原料，现在在氮肥的原料构成中，石油和天然气已占三分之一以上，其中天然气和炼厂气占24.2%，石脑油和重油占11.8%。

1980年我国主要石油化学工业产品产量为：乙烯49万吨，丙烯25万吨，丁二烯10.6万吨，塑料89.8万吨。

我国的石油化学工业虽已初具规模，但还远远不能满足国民经济各个部门的需要，与工业发达国家比较，也有很大差距，需要进一步加快发展速度。在合理利用原料，节约能量消耗，改进工艺技术，提高综合利用程度等方面，都有待进一步发展，使我国石油化学工业的技术水平进一步提高。

## § 2 石油化学工业在国民经济中的作用

石油化学工业是对石油进行充分综合利用的工业，它的产品广泛用于工农业生产、人民生活 and 国防建设等各个方面，在

国民经济中有着重要作用。

对原油进行分馏和裂解，可以得到合成气、乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等各种基本化工原料，其简要流程见图 1-1。

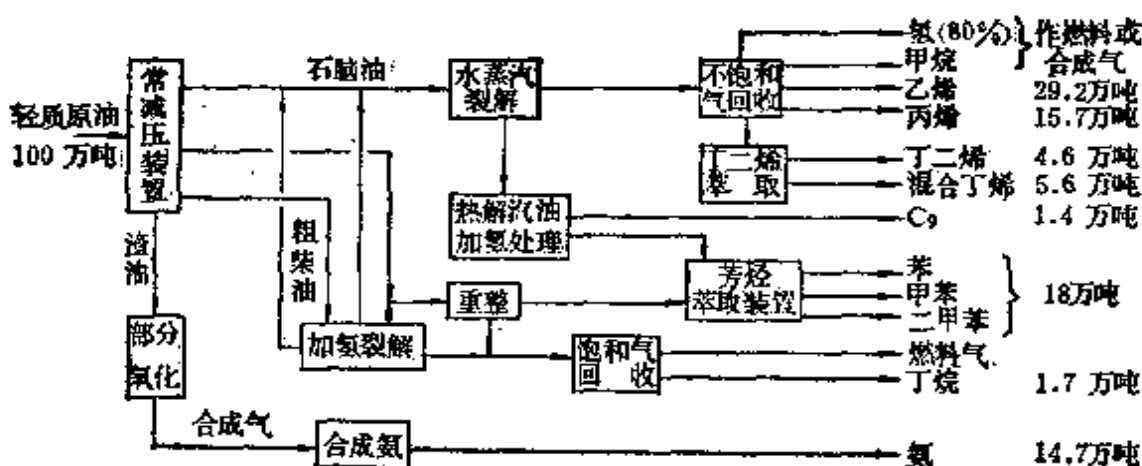


图1-1 典型的化学炼油厂简要流程图

合成气是制造氨和甲醇的原料。氨可以加工成尿素。尿素含氮46%，是一种高效氮肥，也是一种有机化工原料。氨还可制成硝酸铵，它既可用作肥料，又是生产硝酸铵炸药的主要原料。氨及氨的制品还广泛用于轻工、化工、食品、医药等工业部门。甲醇也是一种用途广泛的基本化工原料。

乙烯和丙烯是生产塑料的原料。用乙烯可以制成聚乙烯、聚氯乙烯，丙烯可以制成聚丙烯。这是目前产量最大的三种塑料。我国1980年生产聚氯乙烯37.8万吨，聚乙烯30.2万吨，聚丙烯9.5万吨。这三种塑料占塑料总产量的90%。除聚氯乙烯有一部分是用电石为原料生产以外，其余都来源于石油化学工业。低密度聚乙烯用于制作高频电器绝缘材料和各种薄膜，包括农业用薄膜，高密度聚乙烯和聚丙烯可用于制作各种容器和家用器具。它们价格低廉，化学稳定性好，易于加工成型，广泛用作化学工业输送液体的管线和制作包装容器。聚乙烯薄膜和聚丙烯编织袋已在很大程度上取代了麻袋和牛皮纸袋等包装



材料，用于化学肥料和其他工业品的包装。国外还广泛使用这些塑料制作一次性使用的餐具。聚氯乙烯是我国人民早已熟悉的塑料。硬质聚氯乙烯可以制作耐腐蚀的容器、管道，软质聚氯乙烯薄膜已被广泛用于生产和生活的各个方面，如制作桌布、床单、雨衣和包装材料等，还大量用于制造电线和靴鞋。人造革和高级建筑物内部的贴面材料也是用聚氯乙烯制造的。塑料在汽车和建筑业中的用量很大，例如美国1976年每台汽车使用塑料78公斤，1978年建筑业使用的塑料占塑料总消费量的20%。此外，塑料还用于制作家具、玩具、机械部件、粘接剂和涂料等。总之，塑料在生产和生活中的用途日益广泛，所起的作用愈来愈大，已成为不可缺少的重要材料。

合成纤维是石油化学工业的另一重要加工产品，作为重要的纺织原料，普遍受到重视。合成纤维在世界纤维材料消费总量中所占比率不断提高，1968年为17.5%，1978年提高到35.5%。其中，美国合成纤维消费量占纤维消费总量的62.1%，日本占50.7%，西欧占47.6%。

合成纤维中最主要的品种是聚酯纤维、聚酰胺纤维和聚丙烯腈纤维。1980年全世界聚酯纤维产量506万吨，聚酰胺纤维产量307.3万吨，聚丙烯腈纤维202.3万吨，三种纤维产量占合成纤维总产量的96.8%。

涤纶为聚对苯二甲酸乙二酯纤维，是聚酯纤维的主要品种。它的强度高，耐腐蚀性较好，制成的织物挺括美观，广泛用于衣着和轮胎的帘布。由于它的用途广泛，且为人们所喜爱，因而发展速度最快，已成为产量最多的一个品种。聚酯纤维的一些新品种，各有特殊性能，都得到了一定发展。例如聚碳酸酯纤维，耐稀酸和稀碱，有很好的机械性能、耐热性和不燃性，用于辐射工业、机械和仪表工业，以及农业和医疗部门；聚对苯二甲酸丁二醇酯纤维，能耐较高温度，耐磨性能好，吸湿性低，在自动化设施、照明技术等部门用作结构材料。

聚酰胺纤维是发展较早的一个品种，主要有尼龙6和尼龙66。尼龙6是聚己内酰胺纤维，也称锦纶或卡普隆。由于它的耐磨性能好，坚固耐用，多用于编织衣着，如弹性尼龙衫、尼龙袜等，也用于制造降落伞、用作绝缘材料和轮胎帘线。尼龙66又称尼纶，是由己二酸和己二胺制成的一种聚酰胺纤维，广泛用于制作针织品、纺织品、轮胎帘线、渔网、绳索和滤布等。

聚丙烯腈纤维原料易得，生产工艺简单，适宜于通过各种物理、化学方法改进性能，是受消费者欢迎的一个品种，一般用于与羊毛混纺制作毛线和衣料。

此外，我国维尼纶——聚乙烯醇缩甲醛纤维的生产也有很大发展，它的吸湿性好，适宜于与棉纤维混纺。聚丙烯纤维可用于编织地毯，在国内已进行生产。

合成橡胶也是石油化学工业的重要加工产品。1980年全世界橡胶消费量为1245万吨，其中合成橡胶为860万吨，占69%。轮胎是橡胶工业的主要产品。无论是飞机、汽车，还是拖拉机、自行车，都离不开轮胎。橡胶也用于生产和生活的各个领域，如机械设备的密封垫圈、耐腐蚀衬里、耐酸耐碱用具、胶管、胶鞋、雨靴，以及用于医疗器械。

各种橡胶有着自己的特殊性能。合成橡胶的出现，不仅弥补了天然橡胶的不足，而且改善了橡胶制品的性能。例如：丁腈橡胶耐油，可用于机械设备的油封；氯丁橡胶耐臭氧、耐油、粘着性能好，可用于制作印刷胶版和粘着剂；丁基橡胶气密性好，适用于制作内胎；顺丁橡胶有优良的耐磨性和弹性，宜用作轮胎胎面材料；硅橡胶耐低温和高温，耐热氧化作用，电绝缘性能好，可用于制造火箭、导弹、飞机的零件和绝缘材料，也用于制作高温和低温下使用的垫圈和密封零件；氟橡胶有耐高温、耐低温、耐化学品和耐溶剂等性能，主要用于飞机、火箭、导弹、宇宙飞行等方面作胶管、垫片、密封圈等，也用于制造耐腐蚀衣服、手套，以及制作涂料和粘结剂。



除了合成树脂(塑料)、合成纤维和合成橡胶这三大合成材料和化学肥料工业以外,石油化工产品还扩展到合成洗涤剂、合成纸、石油蛋白、染料、医药、农药、炸药等各个方面,应用范围极其广泛,可用图 1-2 加以概括。

总之,随着科学技术的进步,石油化学工业在国民经济中的地位日益重要。发展石油化学工业对促进工农业生产、巩固国防和改善人民生活都有重要作用。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 世界化学工业统计(1981年),化工部科技情报所。
- 〔2〕 现代化工,1980年第1期,第58~61页。
- 〔3〕 现代化工,1980年第2期,第25~27页。
- 〔4〕 现代化工,1980年第1期,第15~19页。
- 〔5〕 现代化工,1981年第1期,第13~15页。
- 〔6〕 现代化工,1981年第4期,第9~13页。
- 〔7〕 现代化工,1981年第5期,第59~61页。
- 〔8〕 现代化工,1982年第2期,第34~37页。

## 第二章 石油化工原料的制取

### § 1 石油的组成

石油为一种褐黄色至黑色的粘稠状液体，具有特殊气味，比水轻，不溶于水。它的化学组成非常复杂，常以多达几百种不同结构的烃类形式存在，其中还含有一些硫、氮、氧的烃类衍生物及少量的金属化合物。就烃化合物的族类来说，石油主要由烷烃、环烷烃及芳烃等所组成，不含烯烃和炔烃等不饱和烃。所以各地的石油可以根据石油中的主要成分而进行分类。一般分为下列几种类型〔1〕：

（1）烷烃基或石蜡基石油——主要成分为烷烃，含有较多的蜡质；

（2）环烷烃基或沥青基石油——主要成分为环烷烃，蜡质含量很少；

（3）芳烃基石油——主要成分为芳香烃；

（4）混合基石油——具有石蜡基及沥青基的平均性质。

另一种判定石油类型的标准是采用关连指数（*Correlation Index, CI*）的方法。它是美国矿务局以蒸出组分的平均沸点与其比重的相互关系为依据〔2〕。指数值规定纯烷烃等于零，纯苯等于100。用纯烃类的沸点和比重进行推算，可以得出下述简单的经验式：

$$CI = 48640 / K + 473.7d - 456.3$$

式中  $K$  —— 蒸馏组分的平均沸点，用绝对温度 $^{\circ}K$ 表示；

$d$  —— 蒸馏组分在15.5/15.5 $^{\circ}C$ 时的比重。

较低的指数值表明石油中的主要成分是烷烃，较高值表明

主要成分是芳烃，中间值则表明是混合基石油。应用指数值来评价石油组成的特征比分析鉴定的方法简便得多。

了解石油的主要组成才能使它得到合理的利用。例如制取芳烃最好采用沥青基石油，而以制取乙烯为主要产品则最好采用石蜡基石油。又如从原油蒸出的环烷烃含量较高的馏分用作制取芳烃的原料要比用作乙烯的原料合理得多。

我国所产的石油大多数属于石蜡基石油，含有较多的蜡质，这在预处理时会带来一些麻烦，但从中分离出来的 $C_{10} \sim C_{14}$ 直链烷烃，是制取合成洗涤剂的宝贵原料；同时采用这类石油分馏得出的石脑油和柴油，作为制取烯烃的裂解原料，也可以获得较高的产率。大庆原油就是低硫、低胶质、高石蜡型的石油，它的物理化学性质见表 2-1。

原油常按沸点范围分割成不同的馏分，俗称油品，如：汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、凡士林、沥青等；其中的某些馏分还可以进一步分割成各种产品，如石油醚、溶剂油、机械油、燃料油等，并根据各馏分的特点，分别用于航空燃料、动力燃料、溶剂、洗涤剂、润滑剂及化工原料等方面。这种加工成各种油品的过程，称为石油加工或石油炼制，简称“炼油”。表 2-2 为按照沸点范围（沸程）划分的各类产品的基本组成和主要用途（世界各国和不同部门对油品沸程的划分，略有不同）。

原油借常压蒸馏及减压蒸馏进行分离。常压蒸馏也称直接蒸馏（简称直馏）是在常压和 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下进行的。通常原油在进入常压塔以前，须先送至初馏塔分出轻汽油，然后在常压塔的不同高度分别取出重汽油、煤油、柴油等油品，塔底残液为重油。重油中主要含重柴油、润滑油、沥青等高沸点组分，如果仍在常压下继续蒸馏，必须采用 $400^{\circ}\text{C}$ 以上的高温，才能蒸出这些高沸物，而在高温下，这些组分就会发生碳化分解而破坏。因此为了保证产品的质量，重油必须在负压及 $380 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行减压蒸馏。

表2-1 大庆原油的物化性质

项 目	数 据	项 目	数 据
$d_4^{20}$ 比重,	0.8615	至100°C时的馏出量, %	1
$d_4^{50}$ 粘度	0.8400	至120°C时的馏出量, %	3
运动粘度(50°C), 厘泊		至140°C时的馏出量, %	5
恩氏粘度(50°C), 厘泊		至160°C, %	8
凝固点, °C	23.79	至180°C, %	10
闪点(开口), °C	3.41	至200°C, %	12
含蜡量	23	至220°C, %	15
蒸馏法	38	至240°C, %	16
吸附法		至260°C, %	18
元素分析, %	17.9%熔点51~52°C	至280°C, %	21
C	28.7%熔点19.51°C	至300°C, %	25
H		胶质(硅胶法)	15.9
S	85.74	沥青, %	0.98
分子量(平均)	13.31	残炭(康克拉法), %	3.1
馏程, °C	0.11	水分, %	6.6
初馏点, °C	300	盐分(NaCl), 毫克/升	133
	79	灰分, %	0.02

表2-2 各类石油产品的沸点范围及其用途

产 品	沸点范围	大致组成	用 途
石油气, °C	40以下	C <sub>1</sub> ~C <sub>4</sub>	燃料、化工原料
粗汽油			
石油醚, °C	40~60	C <sub>6</sub> ~C <sub>6</sub>	溶剂
汽 油, °C	60~200	C <sub>7</sub> ~C <sub>11</sub>	内燃机燃料、溶剂
溶剂油, °C	150~200	C <sub>9</sub> ~C <sub>11</sub>	溶剂(溶解橡胶油漆等)
煤 油			
航空煤油, °C	145~245	C <sub>10</sub> ~C <sub>15</sub>	喷气式飞机燃料油合成洗涤剂
煤 油, °C	160~310	C <sub>11</sub> ~C <sub>16</sub>	点灯、燃料、工业洗涤油
柴 油, °C	180~350	C <sub>12</sub> ~C <sub>18</sub>	柴油机燃料
机械油, °C	350以上	C <sub>16</sub> ~C <sub>20</sub>	机械润滑
凡士林, °C	350以上	C <sub>18</sub> ~C <sub>22</sub>	制药、防锈涂料
石 蜡, °C	350以上	C <sub>20</sub> ~C <sub>24</sub>	制皂、蜡纸、脂肪酸、蜡烛
燃料油, °C	350以上		船用燃料、锅炉燃料
沥 青, °C	350以上		防腐绝缘材料、铺路及建筑材料
石油焦			制电石、炭精棒、冶金工业

轻汽油和重汽油的混合液又称直馏汽油, 又称石脑油, 是石油化工中制取低级烯烃的重要原料。从常压塔中引出的煤油、柴油, 占原油重量的25%左右, 也是很好的裂解原料。目前有机合成工业中所需的低级烯烃和二烯烃, 除美国多用石油气生产外, 大多是借助于这些液态烃的裂解来制取的。利用液态烃的好处: (i) 运输比石油气安全而方便, 可用管道远距离输送, 或槽车或油轮载运, 有利于从国外进口石油; (ii) 热解厂不受地区限制, 可建在远离油源的地方; (iii) 热解产物中含有较多的烯烃和芳烃, 这在经济上是有利的; (iv) 液态烃热解所需动力和蒸汽的消耗量比气态烃少, 技术经济指标较好。

裂解液态烃的特点是在水蒸汽存在下迅速加热至高温, 使之分解成气态烯烃。在生成的产物中还含有或多或少的芳烃, 可不经加工直接用作发动机燃料的高辛烷值组分, 或从混合液中分离出芳烃作为有机合成的原料。目前这一热解过程已能使



液体产物中含有足够多的芳烃组分并分离出来，其成本可与煤焦油的来源相比甚至更低。尤其重要的是因为煤焦油的产量受到炼焦厂限制，而炼焦厂的生产量，则根据钢厂的需要。因此，为了化学工业的需要从石油制取芳烃就更为重要了。

## § 2 石油气及合成气

石油气乃指天然气、油田气及炼厂气而言。

天然气是从有气无油的气井中开采出来的。它是低分子烷烃的混合物，也含有极少量的氮、二氧化碳、硫化氢等杂质。天然气按其烷烃成分的不同有干性天然气和湿性天然气之分。干性天然气的组成主要为甲烷，通常含甲烷80~90%，个别的可达99%以上〔8〕。因这种气体较难液化，故称干性天然气，或称干气。它可作燃料，与化工原料。湿性天然气含有较多的乙烷、丙烷和丁烷，它们是制取乙烯和丙烯的宝贵原料。

油田气又称油田伴生气，是伴随石油从油井中开采出来的，其组成与湿性天然气相仿。通常每开采1吨石油，约可得50米<sup>3</sup>或更多的油田气。

炼厂气是石油炼制加工过程中副产气体的总称。主要是C<sub>4</sub>以下的烷烃和烯烃、氢及其它杂质气体，其组成和数量因产品及工艺的不同而异。炼厂气也是裂解的重要原料之一。

天然气所含的成分是气态的低级烷烃，所以也是一种石油原料。由于它的组成单纯，分离简便，用作化工原料是非常适宜的。兹将天然气的一些主要合成路线表示如图2-1。

我国天然气分布很广，四川盆地尤其丰富，二千多年前就已经开发作燃料之用了。现在全国各地已经查明了多处含油、含气的地质构造，有些气田已经开发利用，把天然气供应给城市、工厂、矿山，用来炼钢、发电和制造各种化工产品。

合成气是由氢和一氧化碳组成的各种混合物的总称，它可作为有机合成的原料，也可由它获取纯氢和纯一氧化碳〔4〕，用

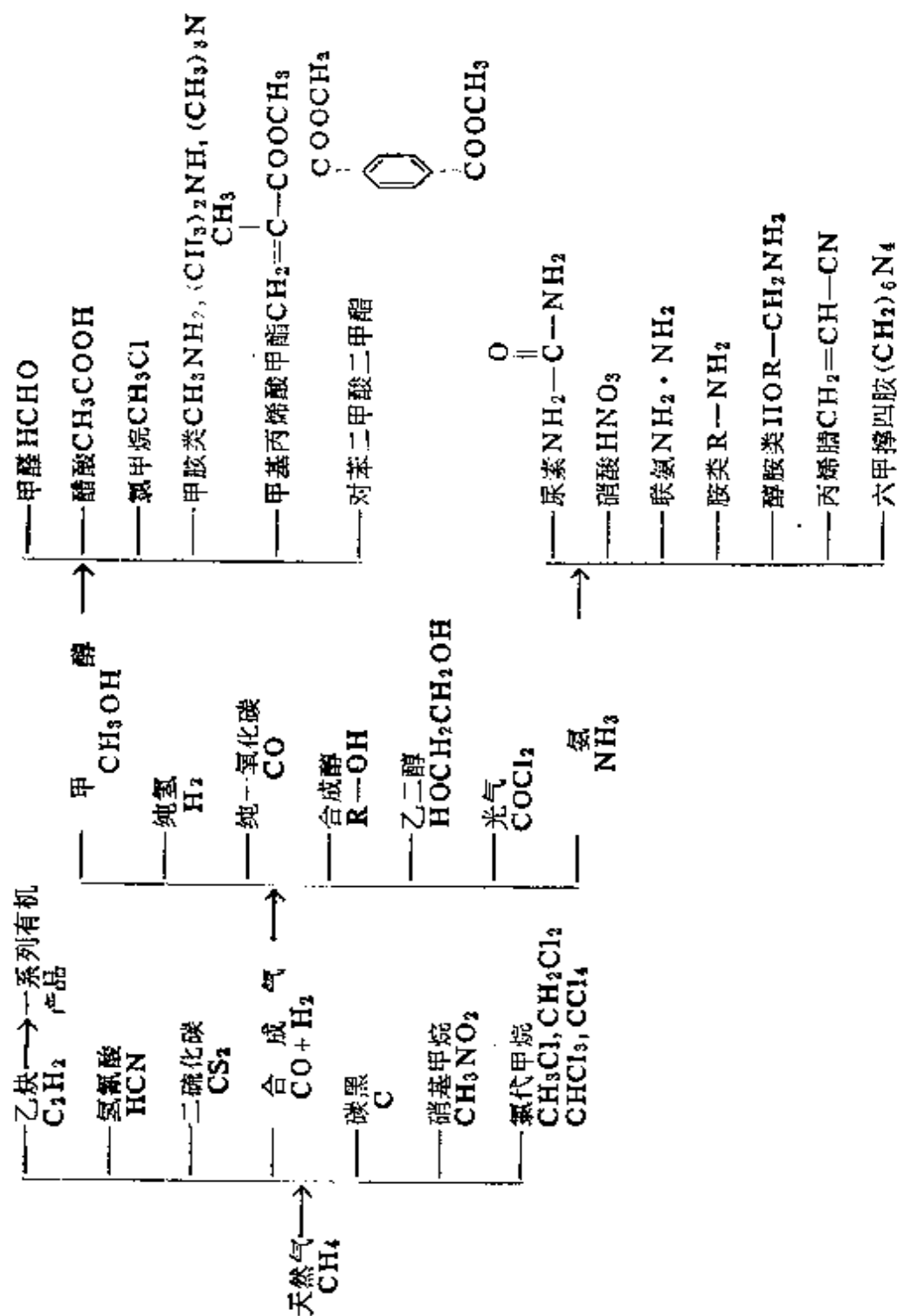


图2-1 天然气的主要合成路线

以生产甲醇、合成氨、合成醇、光气等，并进而由合成氨及甲醇等制取尿素、丙烯腈、甲醛、醋酸等各种有机产品。

合成气不仅可以从天然气制成，而且几乎可以从任何含有碳和氢的物质如煤、木材、石油残渣甚至植物发酵池中制得〔5，6〕。工业上生产合成气的方法有两种：即部分氧化法和蒸汽转化法（或叫蒸汽重整法）。前一种方法是一个无催化的反应，多用于石油残渣为原料的生产，后一种方法更为普遍。这两种方法的反应条件如下：

	部分氧化法	蒸汽转化法
温度，°C	1400~1450	830~850
压力，大气压	55~60	25~35
催化剂	无	经过增效的镍基物质

在后面的章节里，对于天然气和合成气在有机合成中的应用，还要进行较详细的讨论。

### § 3 石油化工原料的主要来源——烷烃的化学转化

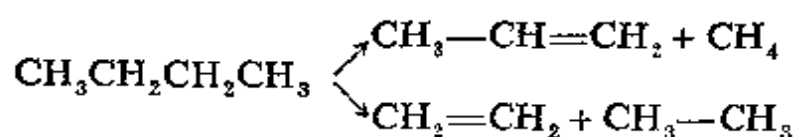
随着石油化学工业的发展，对一些低级烯烃如乙烯、丙烯、丁烯等的需求非常迫切，但是这些物质在原油中的含量很少，炼油气中及焦炉气中虽有一定含量，又由于浓度不高，分离成本太贵，同时产量也少，不得不寻求其它方法来扩大这些烃类的生产。对石油中的烷烃进行不同的化学转化，不仅提供了大量价格低廉的不饱和烃为原料，而且品种也迅速增长，为石油化学工业的发展奠定了可靠的基础。主要的化学转化过程有：催化脱氢、热裂解、催化裂解、热重整及催化重整、异构化反应、烷基化反应及聚合反应等，尤以前四种比较重要。

#### 一、 烷烃的催化脱氢

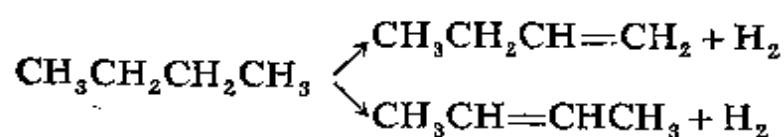
从烷烃分子中脱去氢原子生成碳数相同的烯烃，只是一种

理想的情况。实际上在脱氢过程中，常常同时发生裂解反应，而且在单纯加热的条件下，裂解反应总是首先出现。因为我们知道，直链烷烃的脱氢反应要比碳-碳键断裂所需的能量大得多。以丁烷分子为例，C—C键断裂的能量大约是62.5千卡/克分子，而碳原子上的脱氢反应，对于伯碳上的氢原子来说为87.3千卡/克分子，对结合较弱的仲碳氢原子来说比上数约少1.2千卡/克分子，叔碳氢原子则约少4千卡/克分子。换句话说，断裂一个脂肪族C—C键所需的能量比断裂一个C—H约少20千卡/克分子。根据上述的理由可以肯定地说，在满足脱氢反应的温度条件下（除乙烷这一特例而外），裂解反应常常具有较大的比例，因为所有的反应总是按能量需要较少的方向进行的。为了想改变上述的状况，只有在一定催化剂的存在下，才能使脱氢反应得到令人满意的结果。

在一般情况下，当把C<sub>2</sub>以上的烷烃加热到高温时，总是发生下列两种反应：其一是C—C键的断裂生成碳数较少的一个烯烃和一个烷烃；另一种是只进行C—H的分裂生成碳数相同的烯烃。例如



脱氢与裂解反应同时发生



只发生脱氢反应

随着分子中碳原子数的增加，裂解反应也越来越显著。就丙烷来说，它所生成的乙烯和甲烷已经比生成的丙烯和氢气多得多，至于更高级的烷烃，裂解反应的比重就更大。只有乙烷是例外，它在单纯加热时只发生脱氢作用，因为如果发生裂解反应，烯烃分子也就不存在了。

因此，人们将脱氢过程中同时破坏了分子的原有结构，生

成碳数较少的烯烃和烷烃，称为破坏脱氢；而只发生脱氢反应，分子的碳链结构并未破坏，称为非破坏脱氢。破坏脱氢可以在催化剂存在下进行，也可只靠加热来进行；但是非破坏脱氢则必须使用催化剂。因为单靠加热的脱氢，发生的主要反应是裂解，特别是对于高级烷烃，裂解的比重更占优势。此外，烷烃在脱氢过程中，除发生脱氢和裂解等一次反应外，同时还能发生一系列的副反应和二次反应，以至烷烃的完全分解生成碳和氢。再加上烯烃进一步的变化，使反应更为复杂。为了使脱氢反应得到较满意的结果，对过程的各种有关因素讨论于下：

### (一) 脱氢过程的有关因素

#### 1. 温度

脱氢是一个强吸热的反应，而且根据热力学的数据得知，反应的平衡浓度随着温度的升高而增加，根据卡塞尔 (Kassal) [7]，和皮采 (Pitzer) [8] 等人计算的数据，各种烷烃在不同温度下脱氢生成烯烃的平衡浓度示于表 2-3。从表中可以看出，要想在脱氢反应中得到较多的烯烃，必须采用 600~700°C 的温度。但实际生产上应尽可能选取稍低的温度，以避免过多二次反应的发生，所以在工业上脱氢温度大多是选择

表2-3 各种烷烃在不同温度下所得烯烃的平衡浓度

温度, °C	乙烷脱氢的 平衡浓度		丙烷脱氢的 平衡浓度		正丁烷脱氢的 平衡浓度		异丁烷脱氢的 平衡浓度	
	卡塞尔 数据	皮采 数据	卡塞尔 数据	皮采 数据	卡塞尔 数据	皮采 数据	卡塞尔 数据	皮采 数据
427	1.6	1.6	5.5	6.5	8.3	11.4	9.1	12.5
450	—	2.4	—	9.1	—	15.2	—	16.4
500	5.4	4.9	14.9	16.4	20.6	24.5	22.0	26.3
550	—	—	—	26.1	—	34.3	—	35.9
600	17.4	15.2	36.4	35.3	40.3	41.9	41.0	42.7
727	38.5	34.5	47.4	47.3	48.7	48.7	48.7	48.7

500~600°C的范围。为了得到较满意的结果,就必须应用适当的催化剂,以加速脱氢反应使裂解和其它副反应尚处于开始出现的阶段,脱氢反应已经完成。

## 2. 压力

从方程式 $C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$ 可以看到,脱氢过程中体积增大,因此降低压力应有利于反应的进行。实践表明,压力减小时烷烃变成烯烃的转化率显著增加,而对于一定的转化率来说,减小压力时,所需的反应温度也相应地降低。所以在脱氢过程中,总是设法减低烃类的分压。

在工业生产中,可用真空泵以产生所需的低压。也可以在脱氢的烷烃中混入一种惰性气体,这样烷烃的压力就成为气体总压的分压表现出来。水蒸气是最常用的稀释剂,因为蒸汽的冷凝水很容易与烃类分离,同时利用过热的水蒸气还可作为这一吸热反应的热载体。

## 3. 接触时间

脱氢过程中气态烷烃与催化剂的接触时间存在着一个最佳值,反应时间过短或过长都对脱氢不利。因为如果烷烃很快地通过催化剂,则烷烃还来不及起变化就离开了反应区,产率自然不会很高。延长与催化剂的接触时间,脱氢反应的程度就越来越大,终于达到最佳值。如果继续增加接触时间,则由于产生过多的副反应,转化率虽有所提高,而烯烃的含量反而随着时间的延长而下降。

## 4. 催化剂

烷烃脱氢的催化剂,最早为纯氧化铬胶,并在350~500°C温度下进行操作。这种催化剂的脱氢效果很好,在烷烃转变成碳数相同的烯烃时,实际上不发生任何副反应,但因加热时催化剂容易结晶化,很快就失去原有的活性,故不宜用于工业生产。后来格罗塞(Grosse)和依巴铁夫(Ipatieff)提出添加氧化铝来改善催化剂。加入氧化铝后,催化活性虽有所降低,却能异乎寻常地延长其使用寿命,因为氧化铝可以防止氧化铬

的结晶化。

纯氧化铬在  $450^{\circ}\text{C}$  时就对脱氢反应产生很好的催化作用（只是时效短）。加氧化铝后的混合物却要在  $500\sim 600^{\circ}\text{C}$  时才能得到满意的效果，但混合催化剂的使用耐久性为纯氧化铬所不能相比的。这种催化剂经过一段时间使用后，表面就被碳层所覆盖，使脱氢效率降低，需要通过燃烧把积炭除掉以进行再生，这就对催化剂的机械强度提出很高的要求。此外还要求催化剂在形状上尽可能均一，因催化剂床层的任何不均一性，都会降低烯烃的产率。最好的催化效果是球形催化剂。优良的催化剂须满足下列条件：

- (1) 能选择性地进行脱氢作用；
- (2) 容易再生，并能抵抗高温的灼热；
- (3) 使用寿命长；
- (4) 价廉易得。

氧化铬-氧化铝催化剂能满足上述的要求，所以已广泛地被采用。但是铬-铝有一个很大的缺点，就是对水蒸气特别敏感，水蒸气会大大地降低它的活性，因此当用这种催化剂脱氢时，原料气中不允许含有水分。

## (二) 催化剂的制取

制取铬-铝催化剂的方法，可以把活性氧化铝用铬酸饱和，也可以将硝酸铬、铬酸铵或重铬酸铵溶于水中，配制成很浓的溶液，以便在加入氧化铝时完全被吸收，然后加以干燥，并灼烧使铬盐变成氧化物，再把所得的物料制成粒状或球状，以供应用。

用共沉淀法制成的催化剂具有特别良好的活性，为实验室所乐用，其制法如下。

在  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$  时用 5 % 过量的氢氧化钠溶液处理硝酸铝与硝酸铬的混合液，使之转变成铝酸盐、亚铬酸盐的溶液。仔细加入计算量的硝酸，并将生成的氢氧化铝与氢氧化铬的共沉淀物

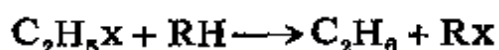
从溶液中分离，过滤后，水洗至不含碱金属离子为止。将物料压制成粒状，再经干燥，灼烧而得成品。上述操作必须在低温下进行，否则所得的绿色水溶性亚铬酸钠将独自水解成氧化铬，不能形成共沉淀体系，对成品的活性会有很大的影响。

## 二、 烷烃的热解

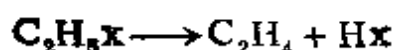
前面曾提到，烷烃加热至高温时，裂解为主，脱氢为次，但甲烷和乙烷例外。甲烷是烷烃中最稳定的化合物，因分子中只含一个碳原子，高温下只能发生完全的分解，得到的产物主要是乙炔；加热乙烷时也只能生成乙烯和氢。从丙烷开始，裂解就占优势，而脱氢则成为副反应，因脱氢所需的热能要比裂解所需的大得多。再从热力学的角度来分析，反应中吉氏热力学函数的变化值（也称总自由能的变化值），对脱氢反应来说是 $\Delta Z = 31600 - 33.6T$ ，由该式求得 $\Delta Z = 0$ 时 $T$ 等于 $942^\circ\text{K}$ （ $T$ 为绝对温度值），体系达到平衡可逆的状态，而对于裂解反应， $\Delta Z = 19100 - 33.6T$ ，相当 $\Delta Z = 0$ 时的绝对温度为 $567^\circ\text{K}$ 。即在热解时，断裂的可能性大于脱氢反应。

影响热解的基本因素首先是温度和反应的持续时间。这两个因素在一定限度内是可以互换的。为了保持同样的热解结果，提高温度就该缩短反应持续的时间；反之，延长热解原料在反应区的停留时间，反应温度就要相应地降低。

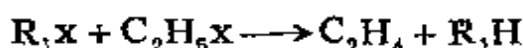
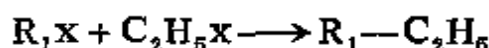
热解反应的机理可以用自由基的理论来说明。一个烷烃分子热至一定温度时，能分解成两个自由基。自由基存在的寿命很短，但仍有机会与周围许多未分裂的烷烃分子进行反应。自由基从烷基分子中取得了一个氢原子而生成稳定的饱和烃，同时烷烃分子又形成一个新的自由基。另一方面，自由基本身也能给出一个氢原子而生成烯烃。对于碳数较多的自由基如丙基、丁基等，则常分解成碳数较少的烯烃和自由基：（基团旁有 $x$ 标记者如 $R_x$ 表示自由基）



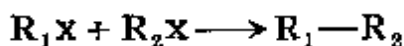
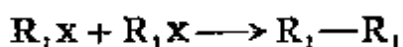
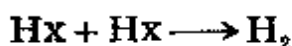
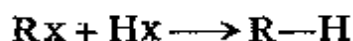
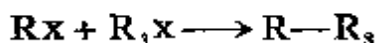
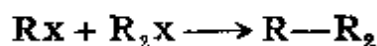
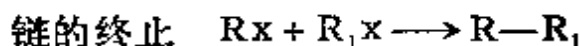
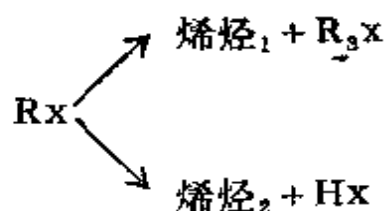
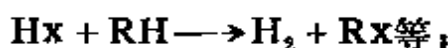
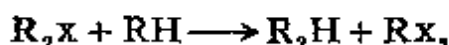
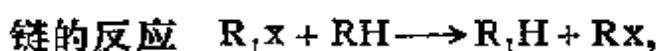
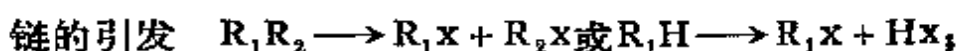




自由基也能进行相互反应，或形成一个饱和烃分子而稳定化，或两个自由基之间发生歧化反应而产生一个烯烃和一个新的烷烃：



综上所述，自由基的典型反应机理可表示如下：



……等。

两个相同自由基之间的反应成为较长链的烷烃是比较少见的，因它们的周围经常存在着大量的烃类分子。

烯烃是热解反应首先形成的产物，它既能在脱氢过程中产生，又能在裂解过程中产生，不过这些一次反应的产物必须很快地从反应区移出，否则就会发生进一步的变化。虽然烯烃比

烷烃更耐热，长时间的加热也同样能发生分解或者芳构化。因此，为了取得烯烃高收率应使原料气在热解区仅停留一定时间。

把石油馏分加工成为烯烃，可用两种方法：一种是在水蒸气的存在下，将石油馏分加热至 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 进行高温热解。水蒸气既是稀释剂又是载热体，并可避免局部过热而减少焦炭的生成，以延长设备的生产周期。生成的热解气中含有大量的烯烃，同时还有含芳烃的液体，不过所含的芳烃浓度不够高，要从这种液体中分出芳烃来并不经济，所以通常多把这种液体的轻馏分加工成为抗震性汽油，而高沸点馏分则用作燃料油。另一种方法是在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 更高的温度下进行热解，热解气中约含有50%的烯烃，比前一种方法稍有减少，但得到的液体产物却大多由芳烃所组成，并很容易分离出纯芳烃。故已成为制取芳烃的主要方法之一。

这种处理石油及其馏分的方法，虽非新技术，但却日益受到重视，因为它能把相当大量的脂肪烃转变成芳香烃，同时又能产生烯烃。关于烯烃及芳烃的生产将在第六章及第十五章中详述。

### 三、 烷烃的催化裂解

催化裂解最初的目的是为了制取高质量的汽油，后来发现伴生气中含有相当数量的烯烃，可作为烯烃的来源。特别值得指出的是，从催化裂解得到的烯烃，其绝对量虽不算多，但在各个碳数相同的馏分中，烯烃对烷烃的比值却较石油单纯热裂解所得的大得多。这对以后的分离提纯是十分有利的。催化裂解另一个好处是反应条件比较缓和，可在较低温度下（ $450\sim 560^{\circ}\text{C}$ ）进行，操作压力也不高（ $1.5\sim 3.0$ 大气压）。

催化裂解气的组成与热裂解得到的有很大的不同，前者 $\text{C}_3$ 和 $\text{C}_4$ 烃类占优势，而后者则以 $\text{C}_1$ 和 $\text{C}_2$ 烃类为主要成分。另外，由于催化剂的存在，除了发生分解反应外，还强烈地进行着异

构化、环构化及芳构化等反应而生成较多的异烷烃、环烷烃及芳香烃，所以能得到高辛烷值的汽油和特殊的气体组成。

用作催化裂解的催化剂，基本上与催化脱氢所用的相同，也是硅酸铝或氧化硅和氧化铝的混合物（氧化铝12.5%，氧化硅87.5%）。后来又采用了一类具有分子筛结构的新型催化剂能够得到更好的结果<sup>[9]</sup>。这些催化剂的组成实质上是一种改性的硅铝酸钠，借离子交换法用多价金属阳离子取代其中的钠离子而制成，得到的催化剂有着很高的活性和选择性。在实际生产中，催化剂可以制成小圆柱体在固定床反应器中进行裂解，也可以制成小球状在沸腾床反应器中进行裂解。近年来微球状硅酸铝催化剂构成的沸腾床反应器发展很快，微球催化剂的传热性能特别好，生产能力特别大，每日原料油的处理量可达15000吨以上。近来又用多段沸腾床来强化生产即原料与催化剂的接触分两段进行：第一段接触是在较高温度和较多催化剂循环量的情况下，在并流反应器中实现，原料和催化剂经短时间的相互作用使原料中最重的胶质组分发生裂解，然后再将这种已经部分分解和除去杂质的原料气进一步与再生的催化剂接触，以达到深度的转化。

两段催化过程成功地改善了汽油的质量，降低了焦炭的生成，又提供了很有价值的化工原料。今后催化裂解过程将会有更进一步的完善，成为石油化工的发展方向。

#### 四、热重整及催化重整

热重整是热裂解的一种发展，但其主要目的不是为了分子的裂解，而是为了分子碳架结构的重新调整。应用这种方法能够提高汽油的品级反应温度一般在550℃左右，压力为80~90大气压。现在热重整已被催化重整所代替。

催化重整是在氢和贵金属催化剂（铂、铼、铈、铑等）的作用下使汽油馏分进行重整的过程。最常用的催化剂是载在氧化铝上的铂，所以有时也称铂重整。用于催化重整的原料沸点

为60~200°C的汽油馏分，在这范围内的烷烃含C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>较多。超过200°C的馏分能使催化剂迅速积炭而失去活性。原料油中含有砷、铅、汞、硫、氮、水等都能使催化剂中毒，必须预先除去。

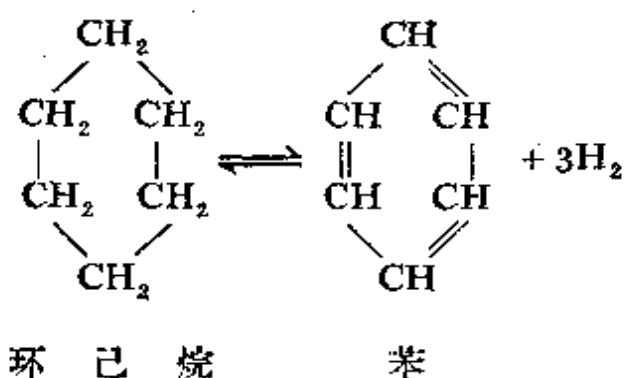
## (一) 催 化 剂

用于重整的催化剂必须具有加氢-脱氢中心及酸性中心双重功能的复合物。汽油馏分的催化重整通常多用氧化铝提供酸性中心，提供加氢-脱氢中心的物质最初是金属铂，1972年后逐渐改用了铂-铈的双金属体系，明显的提高了效果，这种双金属催化剂的优点：(i)反应压力较低；(ii)容许在较高温度下进行重整；(iii)催化剂的使用寿命较长；(iv)生产能力较高[10, 11]。

## (二) 催化重整的转化过程

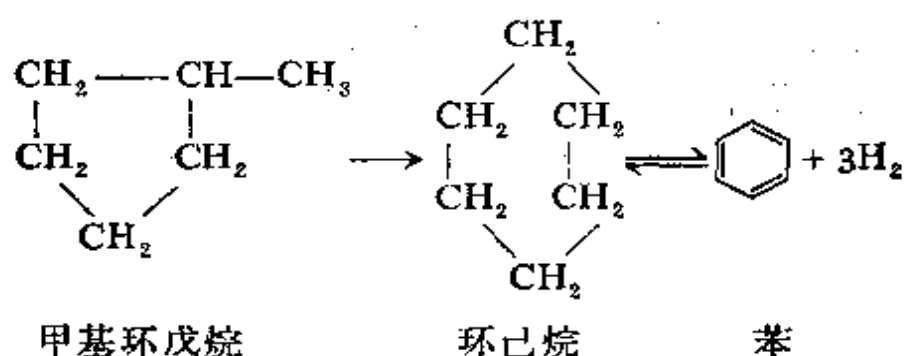
催化重整的过程非常复杂，存在着一系列的平行反应，主要的有下列几种：

### 1. 环烷烃的脱氢反应



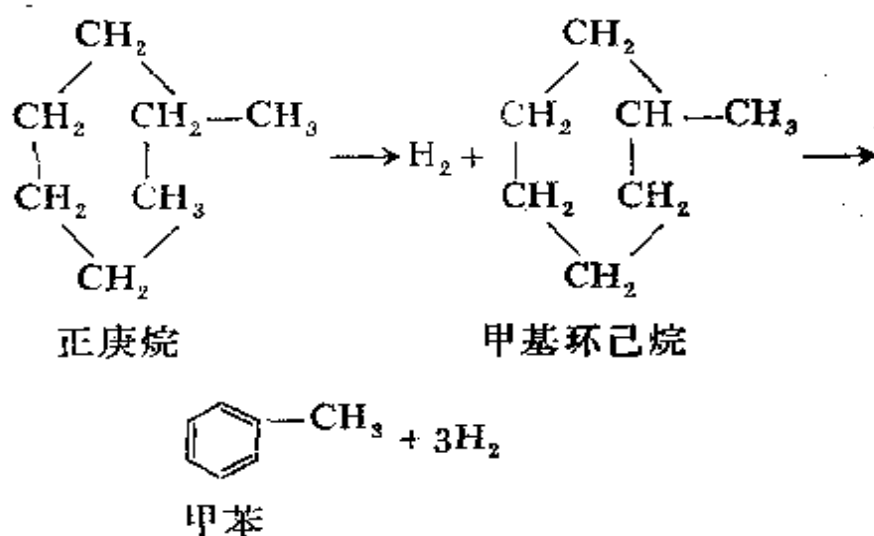
环烷转化成芳烃的脱氢反应能很快达到热力学的平衡。同时它是一个吸热反应，转化过程中体积增大，所以高温、低压有利于芳烃的生成。

### 2. 环烷烃的异构化及脱氢反应



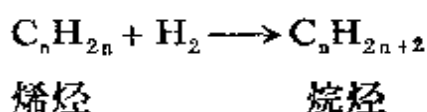
上述反应第一步是先由甲基环戊烷异构化成环己烷，然后第二步发生环己烷的脱氢而生成苯。其中第一步的异构化是反应速率的控制因素，它的转化百分数和选择性都比脱氢反应小得多，因此生成芳烃的收率低。这是两步催化反应共有的缺点[12]。

### 3. 直链烷烃的环构化及脱氢反应

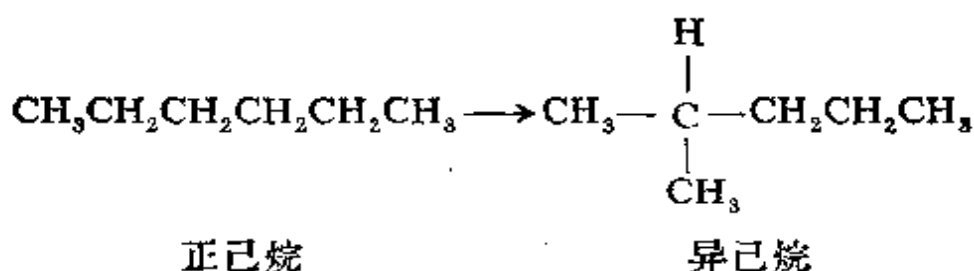


直链烷烃的脱氢环构化比前面两个反应都困难，一般催化重整的反应条件，常不能完全使直链烷烃发生环构化和芳构化。所以当用直链烷烃含量较高的馏分作原料时，芳烃产率较低。

### 4. 烯烃的加氢反应



### 5. 烷烃和烯烃的异构化和破坏分解反应



### (三) 转化反应的有关因素

重整过程的产物分布不仅与原料的组成和催化剂的类型有关，而且也与反应的条件如温度、压力及空间速度等有关。

反应速度随着温度的升高而增加，同时环烷烃脱氢形成芳烃的转化是一个吸热反应，因此升高温度也有利于芳烃的生成。升温的一个不利影响是能加速烃类的加氢裂解和催化剂上的炭沉积作用。因此，就需要增加催化剂的再生周期，降低了设备的使用效率。

压力对芳烃的产率也有显著的影响<sup>[13]</sup>。当其它因素保持恒定时，压力越低，产率越高，这是因为环烷烃脱氢为芳烃时，气体产物的体积增大了。我们可以根据勒夏德利原则 (*Le Chatelier Principle*) 来预知平衡的移动。该原则表明，“当外界应力作用于平衡体系时，反应体系总是朝着反抗外界应力的方向移动”。因此，减低反应压力，体系一定朝着增加体积的方向移动，以反抗降压的影响，即朝着生成芳烃的方向移动。但是低压力下的操作常会在催化剂表面上积有相当多的炭，缩短催化剂使用寿命，所以降低压力也是应有一定限度的。

由于环烷烃的芳构化要比直链烷烃的芳构化容易得多，因此环烷烃含量较高的原料，可选用较大的空间速度以缩短原料与催化剂间的接触时间；通常为  $2 \sim 4$  小时<sup>-1</sup> 之间。表 2-4 表示操作条件和原料组成对产物分布的影响<sup>[14]</sup>。

铂重整过程的典型条件是温度  $480 \sim 510^\circ\text{C}$ ，压力  $15 \sim 21$  大气压，所得产物称重整油，其中含芳烃  $30 \sim 50\%$ 。当采用铂-铈双金属体系的催化剂时，温度和压力都可以较低，芳烃收率达

表2-4 操作条件和原料组成对产物分布的影响

操作条件	正 己 烷		甲基环戊烷		环 己 烷	
压力, 大气压	7	7	7	7	7	7
烃空间速度, 小时 <sup>-1</sup>	2	2	4	2	4	2
温度, °C	500	525	495	480	425	400
转化百分数, %	86.8	91.4	60.5	85.4	85	68
生成苯的选择性, %	24.1	27.4	61.7	74	91	95

80%。重整油经抽提芳烃后剩余沸程为50~144°C的残油称抽余油。当用石油直馏馏分为重整原料时, 能得到一部分沸点在60°C以下的轻馏分, 称为拔头油, 主要是C<sub>5</sub>烃类及少量气态烃, 可用作制取烯烃的裂解原料。

催化重整是现代石油化工的主要过程之一, 据估计催化重整汽油占总汽油产量的50%以上。它能大大提高直馏汽油的抗震性, 还保证了芳烃生产的发展, 又可以得到大量富含氢的气体, 其中氢的体积含量达80~90%或更高。石油加工厂有了廉价的氢原料, 就有条件促使各种石油馏分氢化精制过程的迅速发展。氢可用于合成氨和其它加氢制品的生产。氢还能使石油中的含硫化合物还原成烃类。同时与硫生成容易萃取回收的硫化氢。这些在工业上都是非常具有实际意义的。

催化重整的转化过程一般在较高压力及氢气流循环的情况下进行。在常压下反应时, 常会在催化剂表面上积有相当多的炭, 使催化剂很快地降低其活性; 另一个必须注意的问题是原料中即使含有微量硫化物也会导致催化剂产生不可逆的中毒。采用提高压力和氢气循环的办法, 即可消除积炭的形成, 又可防止催化剂的硫中毒, 故成为提高重整效率的关键。

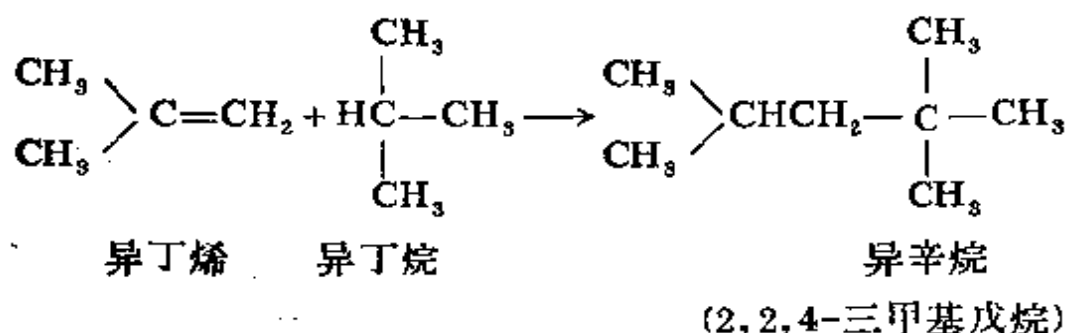
## 五、 异构化反应

异构化反应在催化重整及某些加氢处理技术中是一个非常重要的因素, 有许多反应只有依靠异构化反应, 才能实现转化的目的。在炼油厂的术语中异构化就意味着正烷烃重排成相应

异烷烃的反应。这个方法的典型催化剂是氯化铝，常在中等的温度和压力下，以液相或汽相的状态进行。有时也用铂催化剂，可以大大减少腐蚀问题。

## 六、烷基化反应

这里烷基化过程指的是使一个烯烃（例如异丁烯）与一个烷烃（例如异丁烷）结合成一个高度支链化的复杂分子的反应。



理论上这个反应在单独加热时就能发生，但所需的温度和压力太高，经济上不合算。所以实际生产上这个反应是在  $5 \sim 40^{\circ}\text{C}$  温度下用硫酸作催化剂或在  $25 \sim 45^{\circ}\text{C}$  温度下用氢氟酸作催化剂进行液相反应。该反应在第二次世界战争中为了满足航空汽油的需要曾经起过重要的作用，现在也仍用于高质量发动机燃料的生产。

芳香烃的烷基化反应在化学工业中有着广泛的应用。由苯及乙烯或丙烯生产乙苯或异丙苯, 以及由苯及 $C_{12}$ 馏分生产十二烷基苯就是它们典型的例子, 将在以后芳烃一章中讨论。

## 七、叠合反应

叠合反应是指两个或两个以上的烯烃分子自行结合生成一个高分子量烯烃的过程。在有机合成的实际生产中，最常见的



是将裂解得到的 $C_3$ 及 $C_4$ 气体馏分，在 $175\sim 250^{\circ}\text{C}$ 及 $60\sim 90$ 大气压的条件下，用磷酸浸渍过的硅藻土作催化剂，使之生成四聚体或其它多聚体，以生产烷芳烃磷酸盐类的洗涤剂。但现在已逐渐被直链烷基衍生而得的生物降解型洗涤剂所代替。

另外一种完全不同的应用是在大约 $40^{\circ}\text{C}$ 的温度下用65%硫酸吸收异丁烯，使其从其它的 $C_4$ 组分中分离出来。将吸收剂加热，异丁烯就生成一系列的多聚体而加以回收。形成的多聚体混合物中主要是二聚体，可以进行加氢制取富含异辛烷的产品。虽然这个过程在炼油工艺中已不起重要的作用，但作为分离异丁烯的手段还是有其一定的意义。

## § 4 石油化工原料的分离方法

石油经加工处理后成分复杂，不能直接作为有机合成的原料，必须将它们分离成相当纯的组分后，才能用于生产。将原料制成所需纯度，然后再进行合成，比用不纯原料进行生产再将所得的复杂产物加以提纯，在经济上要合算得多，在工艺上也比较合理。

分离的方法可分成下列各类系统：

(1)液体——蒸气系统。包括精馏分离和溶剂吸收等，其中精馏方法是应用最广的。

(2)液体——液体系统。例如溶剂萃取。

(3)液体——固体系统。包括结晶分离和固体吸附等。

(4)固体——蒸气系统。包括分子筛吸附和活性炭吸附（超吸附）等。

### 一、液体——蒸气系统

精馏的方法是基于沸点的差别来实现分离的，组分间的沸点差越大分离也就越容易。表2-5列出了 $C_1$ 至 $C_4$ 各种低级烃类的主要物理常数，这些常数对于理解精馏过程是很有帮助

表2-5  $C_1 \sim C_4$  低级烷烃及烯烃的主要物理常数

名 称	分子量	沸点, $^{\circ}C$	临界温度, $^{\circ}C$	临界压力 大气压
氢	2.016	-252.5	-239.8	12.8
氮	28.016	-195.8	-147.1	33.5
一氧化碳	28.01	-191.5	-140.2	34.5
甲烷	16.04	-161.5	-82.3	45.8
乙烷	30.05	-88.6	+33.0	48.6
乙烯	28.03	-103.8	+9.7	50.7
乙炔	26.02	-83.6	+35.7	61.6
丙烷	44.06	-42.1	+95.8	41.6
丙烯	42.04	-47.7	-91.4	45.4
正丁烷	58.08	-0.5	+152.2	37.5
异丁烷	58.08	-11.7	+133.8	30.2
正丁烯-1	56.06	-6.3	+146	39.7
异丁烯	56.06	-6.9	+144.7	39.5
顺式丁烯-2	56.06	+3.7	+155	41
反式丁烯-2	56.06	0.88	+155	41
丁二烯-1,3	54.09	-4.4	+152	42.7

的。表中也包括了氢、一氧化碳及氮的数据,因为这些气体是烃类混合物中常见的成分。

### (一) 低温精馏

气体混合物用精馏方法进行分离时,需要在低温下先把气体冷凝液化后,才能实现分离的目的。气态烃类的沸点很低,所以在常压时使它们冷凝下来,必须采用深冷的过程,这在技术上是很不经济的。冷凝过程最好在较高的压力下进行,可使冷冻深度减小很多。

当处理一系列性质很相近的复杂混合物时,常常需要预分离,即先将不必要的易于分离的高级烃类从混合气中分离出去。但如用普通的冷凝器来进行,在冷凝液中常会溶有许多不应冷凝的物质。例如,从含有甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯以及 $C_4$ 和 $C_5$ 烃类的混合物中,用冷凝法分出 $C_4$ 和 $C_5$ 组分时,用

一般的方法必然会在凝液中溶有一定量的 $C_3$ 、 $C_2$ 及 $C_1$ 组分。这对于分离的效果是不利的。为此可采用一种特殊的设备称为冷凝——蒸出塔，它的构造如图2-2所示。

该塔由两部分组成：上部为冷凝段；下部为蒸出段。冷凝段由管式换热器构成，管间走冷却剂，有时冷凝部分也可以是填料塔或板式塔，顶部装有冷却管。蒸出段是一般的板式塔，底部有加热蛇管，以驱出凝液中的溶解组分。

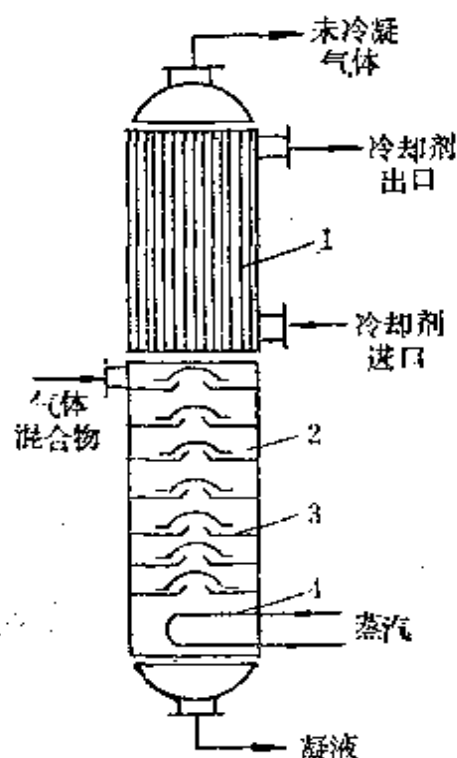


图2-2 冷凝——蒸出塔示意图

1—冷凝段；2—蒸出段；3—塔板；4—加热蛇管

气体混合物进入两段之间的空间内，由于冷凝段的低温使含有的高沸点组分完全冷凝下来，因此离开塔顶的气体几乎不含高沸点组分。但是冷凝段流到蒸出段的凝液中，仍溶有一些易挥发组分，蒸出段的任务是把它们从凝液中蒸出来。可用加热蛇管将凝液热到一定的温度，使被溶解的低沸点组分全部蒸出。这时一部分凝液也会被带出。所以在蒸出段装置塔板（或填料）使物料在塔板上进行精馏分离。当低

沸点组分从塔的加热釜中上升到塔板上时，遇到从冷凝段流下的冷凝液，于是就在气、液相之间发生轻、重组分的质交换，即汽相中的高沸点组分被冷凝，液相中的低沸点组分被汽化，这样就可以保证得到较完全的分离，而不至有任何的损失。在这过程中消耗了一定的热量，以及相应地多消耗了一些冷量，但是这些消耗完全可以由以后提纯过程中节省下来的费用来补偿。

低温精馏法由于操作经济可靠，在分离气体混合物的过程

中获得广泛的应用。但因气体的分离需要在很低的温度下进行，将消耗大量的冷冻剂，而冷冻剂的价格比较昂贵，常占着生产成本中相当大的比重。所以冷量的合理利用就成为一个很重要的关键问题。低温精馏多在高压下进行就是为了减少冷量的消耗。节省冷量的另一办法是采用“阶式冷冻过程”，即在高压下利用重组分的低温来液化轻组分。例如将乙烯压缩至19大气压，它的冷凝温度约为 $-33^{\circ}\text{C}$ ，可用 $-42^{\circ}\text{C}$ 的丙烷使之液化，而丙烷经压缩到18大气压后，则可被一般冷水所液化。这种冷冻过程要求有大的热交换表面，设备比较笨重，但在冷量保证方面却具有较大的灵活性。因为冷量是在单独的系统中得到的，冷冻能力可容许有一定的波动，这是本方法的主要优点。

另外，为了减少冷量的消耗，也有采用所谓热力泵的。两种乙烯精馏过程的热力泵系统如图2-3所示。

热力泵系统的冷却是借助于节流效应获得的，其操作原理

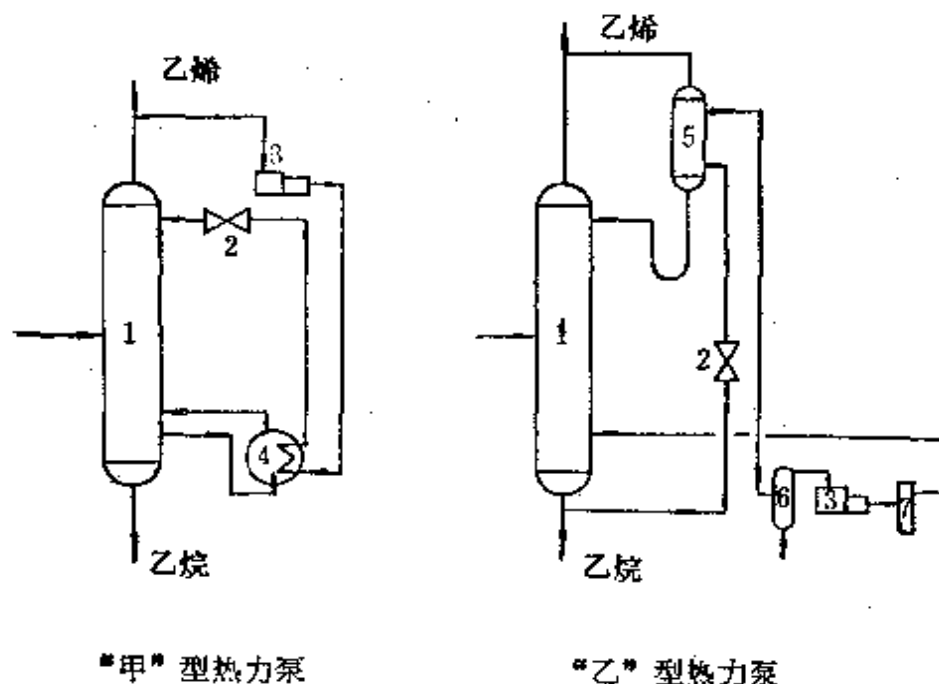


图2-3 热力泵系统图

1—精馏塔；2—节流阀；3—压缩机；4—再沸器；5—冷凝器；6—分凝器；7—除油器

如下：在第一种（甲型）热泵中，将部分塔顶蒸气用压缩机加以压缩，并通过再沸器作为加热介质，然后进行节流膨胀送回塔顶。在第二种（乙型）热泵中从釜底引出部分液体产品，用节流的方法从20大气压减至7~8大气压，此时液体被蒸发而生成蒸气，用作塔顶冷凝器的冷冻剂，在冷凝器中放出冷量后，重新用压缩机压到20大气压返回塔釜中。

应用这种流程与普通的冷却循环法比较，可以省去昂贵的热交换器，另外还可以降低压缩机所需的马力。例如用第二种热泵操作时，蒸气由7~8大气压加压到20大气压，压力比只增大1.5倍，而利用普通方法操作时，蒸气由2大气压加压到15大气压，其压力比就要增大6~7倍。

在容量允许使用离心压缩机的大型车间中，热泵更能显示出它的优越性，因为可以避免压缩机的维修以及润滑油污染产品等问题。需要指出的是当使用第二种热泵时，应该随时注意到不能有重质烃集聚在冷冻剂蒸发器内，以免破坏冷冻作用。

混合物借精馏法进行分离时，它的难易程度取决于混合物中各组分的沸点差，即取决于它们的相对挥发度。例如乙烯与乙烷的沸点相差15℃，丙烯与丙烷的沸点仅相差5~6℃，因此丙烯与丙烷的分离，比乙烯与乙烷的分离困难得多。另外，在实际的分离过程中，为了能够用冷水来冷凝丙烯的蒸气，经常把C<sub>3</sub>馏分加压到20大气压下操作，这时丙烯与丙烷的相对挥发度几乎接近于1.0，在这种情况下，至少需要120块塔板才能达到分离的目的。建造这样多板数的塔，高度在45米以上是很不容易的，因而通常多以两塔串连应用，以降低塔的高度，其结构如图2-4所示。

将丙烯-丙烷馏分送入提馏段的上部，丙烷产品从塔底流出，而从塔顶出来的蒸气则借连接管进入精馏段的下部继续进行分离。从精馏段底部出来的液体用泵经另一管道送回提馏段的上部，而已被提纯的丙烯产品，经水冷凝器冷凝后，一部分

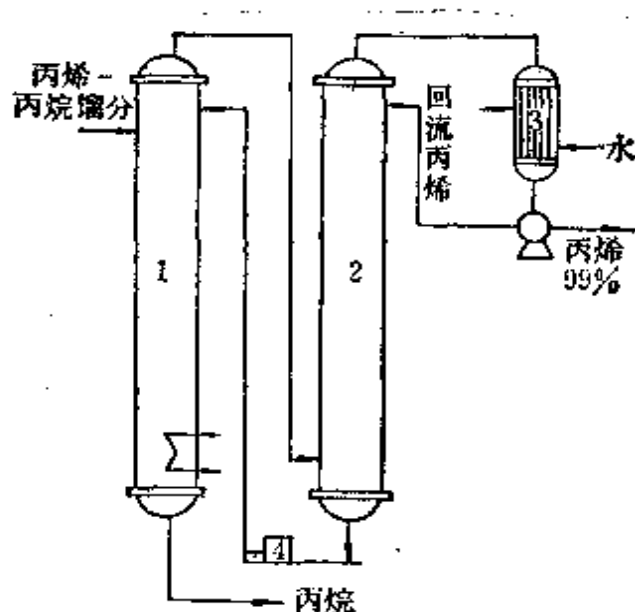


图2-4 在高压下分离丙烯-丙烷馏分的双塔式流程示意图

1—提馏段；2—精馏段；3—冷凝器；4—泵

送回精馏段作为回流，其余部分则作为产品送至丙烯贮槽。这样，借助于两根管道和一台泵就可以使精馏塔的两段互相沟通，起到一个塔的作用。

分离混合物的难易程度还与组分的比例有关。当其中一种组分的含量特别高，分离就容易些。例如分离由轻质油（或原油）裂解得到的丙烯-丙烷馏分时，丙烯的含量可高达80%以上；在这种情况下，即使在20大气压下操作，也只需要70块左右的塔板就够了，比50%以下的低丙烯含量的分离生产成本可减少40%[15,16]。

分离碳原子数相同的烃类是比较困难的，甚至很难用通常的分馏方法把它们分开。例如，上述丙烯与丙烷的沸点相差只有 $5.6^{\circ}\text{C}$ ，要用120块以上的塔板。而 $\text{C}_4$ 的烃类，由于组成复杂，沸点差更为接近，有些组分之间还会形成共沸物，已不可能再用一般分馏的方法分离了。如正丁烯-1的沸点为 $-6.3^{\circ}\text{C}$ ，异丁烯的沸点为 $-6.9^{\circ}\text{C}$ ，相差只有 $0.6^{\circ}\text{C}$ ，实际上已不可能用分馏法分开。把丁二烯-1,3（沸点 $-4.4^{\circ}\text{C}$ ）与正丁烯-1（沸点 $-6.3^{\circ}\text{C}$ ）或把正丁烷（沸点 $-0.5^{\circ}\text{C}$ ）

与反式丁烯-2（沸点 $0.88^{\circ}\text{C}$ ）分开也是极不容易的。丁二烯-1,3还能与正丁烷形成共沸物，已不能用分馏塔进行分离了。必须采用特殊的精馏方法，如萃取蒸馏和共沸蒸馏。

## （二）萃取蒸馏及共（恒）沸蒸馏

萃取蒸馏和共沸蒸馏都是在混合物中加入第三种物质，使组分的蒸气压发生不同的变化而实现的。加入的第三种物质（通常称为溶剂或夹带剂）的特性必须是能使组分间的蒸气压差加大，即组分间的相对挥发度增加。

萃取蒸馏与共沸蒸馏的区别，在于溶剂与组分的相对沸点有所不同。萃取蒸馏用的溶剂是随着釜液一起流出，而共沸蒸馏则大部分溶剂以共沸物的形式从塔顶蒸出来。工业上应采取哪一种方法，则由过程的经济指标来确定。在加有溶剂的精馏过程中，它的生产费用在很大程度上取决于溶剂的消耗量。当原料中塔底组分的含量较大时，如果采用萃取蒸馏的方法，所需的溶剂就要多些；而改用共沸蒸馏则由于塔顶组分的含量比较低，因此随着塔顶蒸气一起出来的溶剂也就少些。例如用萃取蒸馏分离烷烃与芳烃的混合物时，芳烃是塔底成分，当原料中的芳烃含量高时，溶剂的需用量随之增多，费用就较大，反之如烷烃的含量较多，采用萃取蒸馏的方法就比较有利。此外，在选择蒸馏方法的时候，也要考虑溶剂分离的难易条件。

### 1. 萃取蒸馏的基本原理

分离组分的难易程度，可借相对挥发度的数值（以 $\alpha$ 表示）来量度，该数值对于理想溶液来说，等于各组分的蒸气压之比：

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}$$

式中  $P_1$ 和 $P_2$ ——分别表示组分1和组分2的蒸气压。

随着组分间沸点差的减小，它们的蒸气压逐渐接近，于是相对挥发度的数值也跟着减小。沸点相同的组分，它们的相对

挥发度等于 1，即精馏方法不可能把它们分开。

沸点相近的两种物质，可以借助于改变操作压力的办法来增大它们的相对挥发度，但是通常提高的程度不大，有时甚至产生相反的结果，或者基本不发生变化。比较有效的办法是加入第三种物质来增大相对挥发度，这种物质对各个被分离组分具有不同的溶解能力，因而就使溶液发生不同程度的偏差，这时相对挥发度应由下式来确定：

$$\alpha = \frac{r_1 P_1}{r_2 P_2}$$

式中  $r_1$  和  $r_2$  ——分别为组分 1 和组分 2 的活度系数，表示各该组分形成的溶液对理想溶液的偏差程度。

从上式可见添加第三种物质后组分间的相对挥发度增大了，可以达到易于分离的目的。

## 2. 萃取溶剂的选择原则

选择溶剂的原则首先是加入的溶剂必须对被分离的组分具有不同的溶解能力，使其产生相对挥发度的改变；其次，溶剂的沸点应比任何一种被分离组分的沸点高一些。一般来说，它们之间的沸点差至少为  $20^{\circ}\text{C}$ ，能够相差  $50^{\circ}\text{C}$  以上更好。因为这样可使组分的活度系数产生较大的偏差，同时也比较容易与各个组分分开。

分离组分的活度系数也与溶剂的添加量即溶剂的浓度有关。溶剂的浓度越高，活度系数及相对挥发度的改变也越大。例如甲苯与烷烃的混合液在不加溶剂的情况下是难以分离的。因为它们的平衡曲

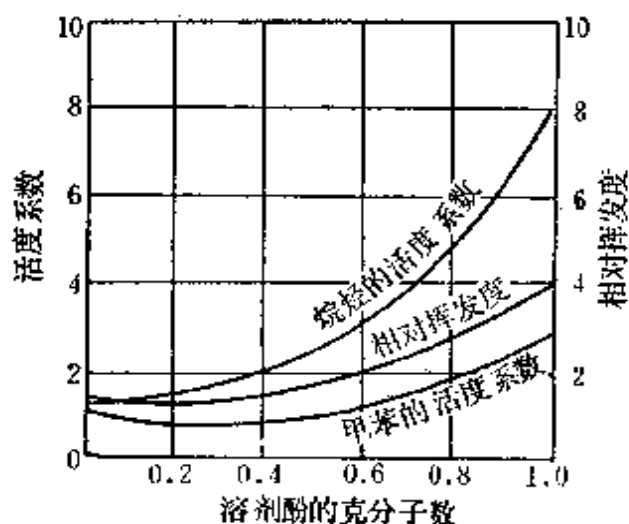


图2-5 溶剂浓度对活度系数及相对挥发度的影响



线非常接近对角线，即气相和液相的组成几乎相同。但如图2-5所示随着溶剂酚的加入，烷烃和甲苯的活度系数就逐渐增加，而烷烃的增加率要比甲苯的快，因而也就相应地增大了相对挥发度。

寻找一个合适的溶剂并不容易，常受到下述一些性质的限制。如有些溶剂与组分的溶混度有限，超过这个限度就会出现

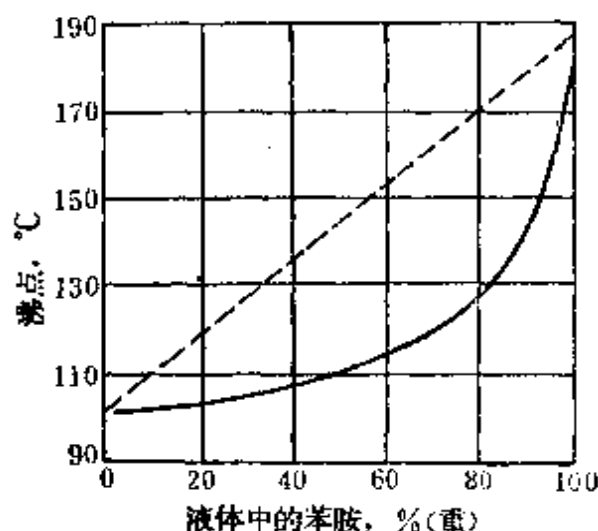


图2-6 甲苯环己烷-苯胺混合物的组成对沸点的关系

相的分离（形成两个液相），无法用于萃取蒸馏。

对于溶剂的初步评价可用组分及溶剂的沸点来确定。一种好的溶剂测得的沸点应比组成的沸点按直线关系得到的数值低得多，例如图2-5中表示甲基环己烷-苯胺混合物的沸点曲线（实线），它远在

直线关系的虚线之下。这是表示一种对拉乌特定律（*Rault's Law*）具有正偏差的非理想溶液。气-液平衡的试验数据指出，苯胺和酚在烃类萃取蒸馏中有着同样的性质，因此对酚-甲基环己烷的混合物也应有类似的沸点关系。准确地评价一种溶剂，必须在平衡蒸发器中取得相对挥发度的数据，关于这些蒸发器的类型及其应用方法，可参阅有关文献[17,18]。

### 3. 共沸蒸馏的基本原理

共沸蒸馏要求在混合液中加入的溶剂能与混合液中的组分形成共沸物。它的沸点应比任一种组分的沸点都低，使其易于从塔顶蒸出以达到分离的目的。换言之，溶剂应使混合物的蒸气压产生正的偏差，即得到的蒸气压应比理想溶液的蒸气压高，而且有一个固定的最高点。相当这一最高蒸气压的点在体

系中具有最低的沸点。由于最高点的组成是固定不变的，所以又叫做恒沸物。图 2-7 表示一个最低恒沸物的蒸气压与组成的关系，图中的虚线  $A + B$  代表用拉乌特定律算出的理想蒸气压，它是  $A$  和  $B$  两直线纵座标之和。上面的实线代表混合液的实际蒸气压曲线。曲线上的最高点  $E$  为恒沸物的组成。这种恒沸物将首先从混合液中蒸出。

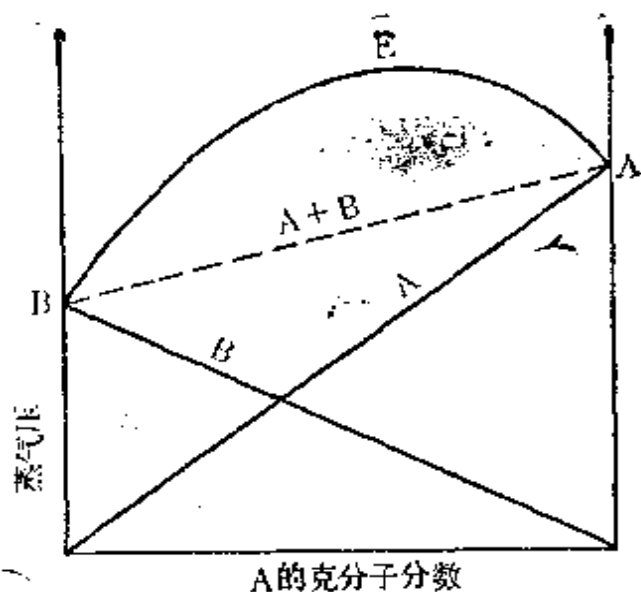


图2-7 最低恒沸混合物的蒸气压与组成的关系

烃类共沸物的形成，一般都在不同分子类型的化合物之间发生。例如，共沸物常在芳香烃与环烷烃之间或是芳香烃与烷烃之间发生；同系物之间发生共沸物的情况是很少的。

#### 4. 共沸溶剂的选择原则

用共沸精馏分离或净化烃类时，通常是加入这样的溶剂（也称夹带剂），使得共沸物的沸点，较之混合物中其它组分的沸点有着相当大的差值，以便达到易于蒸馏分离的目的。

选择共沸溶剂的原则可从化学观点和物理观点两方面来考虑。对于化学观点的选择原则来说，埃威尔 (Ewell) [19] 提出用氢键的概念来说明对理想溶液的偏差。氢能在氧、氮或氟等给予体原子之间配键，这些给予体与连有足够负原子或原子团的碳原子之间也能配键，但在两个碳原子之间则不能配键。根据这个原则可以作为选择溶剂的一种指南。

其它的化学因素包括：溶剂应不与被分离组分发生化学作用，对设备没有腐蚀性，无毒，对热稳定，不会污染蒸馏产品等。

从物理观点来说应该考虑以下几个方面：

(1)溶剂的沸点。添加溶剂后所得共沸物的沸点必须与混合物中其它组分的沸点有较大的差值，以便易于分离。但共沸物与其它组分间的沸点差并不是选择溶剂的唯一标准。共沸物的组成也是一个重要的因素。从节省溶剂用量的观点出发，无疑是希望共沸物中溶剂的含量越少越好，因为这样才可使溶剂的用量达到最低限。一般来说，溶剂沸点、共沸物组成和共沸物沸点降之间，有着这样的关系：使用沸点较高的溶剂时，可使共沸物中被分离组分的浓度增加，而使用沸点较低的溶剂时，则得到较大的沸点降。这两种影响因素是互相矛盾的，因此在选用溶剂时，必须同时加以考虑。

(2)溶剂的回收。溶剂的脱除与回收的难易也是一个很重要的问题。形成的共沸物必须加以破坏，以便于回收溶剂。共沸物可用下列各种方法使之破坏：(i)冷却分离。回收溶剂最简单最经济的方法，是将共沸物进行冷却，使其成为两个不同组成的液相。将每个液相再蒸馏，即可回收共沸物的每个组分。在工业中利用这种方法来处理得到的共沸物是经常见到的。如以苯、三氯乙烯或环己烷作为溶剂来制取无水酒精，用醚类或酯类来进行醋酸的脱水等。(ii)盐析分离。在某些情况下，可借加入外来物质的盐析作用，以引起共沸物的液相分离。有时在共沸物中加进另一种液体，也可促使共沸物的相分离。如甲基乙基酮与水形成的共沸物，冷却时并不发生分离的现象；但如果在该共沸物中加入少量的轻质烃，就会分成富含水和贫含水的两个液相。在另一些场合下，加入过量的某一共沸物的组分，也能导致液相的分离。如在常温下乙酸乙酯-乙醇-水的三元共沸物是一种均匀的溶液，当加入过量的水时，共沸物就分为两层，下层为含水的乙酸乙酯，上层则为被乙酸乙酯饱和的酒精水溶液。由于下层乙酸乙酯中的含水量只有共沸物应含水量的一半，所以当进行蒸馏分离时，所有的水就都以共沸物的形式从塔顶蒸出，而在塔底得到纯的乙酸乙酯。(iii)溶剂

抽提或水洗。抽提或水洗法也常用于溶剂的回收。拉克(Lake) [20]曾描述了借水洗法回收用以分离甲苯-烃类的甲基乙基酮溶剂。在水洗过程中, 甲基乙基酮溶于水而被回收。将这种水溶液蒸馏得到含水10%的甲基乙基酮, 可以重新循环使用。(iv) 用化学方法脱除溶剂。在实验室的分离工作中, 当溶剂并不要求回收使用时, 常采用化学脱除的方法, 可以大大简化试验的操作。如在烃类与有机酸的共沸蒸馏中, 共沸物中所含的酸类物, 常用碱液进行中和洗涤加以脱除。同样, 当共沸物中含有胺类时, 则用酸液洗涤。(v) 借另一种恒沸蒸馏回收溶剂。在共沸物中再加入其它溶剂, 使其进行另一种恒沸蒸馏, 并形成较易分离的共沸物, 也可用作回收溶剂的手段。这种方法还没有在石油工业中得到应用, 这里就不举例说明了。

(3) 溶剂的类型。用于恒沸蒸馏的溶剂可分成选择性和非选择性两类。选择性溶剂只能与混合物中某些组分形成共沸物, 而非选择性溶剂则可与所有组分形成共沸物。通常在恒沸蒸馏中以采用非选择性溶剂较为普遍。

溶剂与每个组分构成的各种共沸物, 其沸点是互不相同的。这与溶剂和组分的沸点有关。一般的规律是: 溶剂与组分间的沸点差越小, 所得共沸物的沸点降就越大。当溶剂与组分的沸点相同时, 就得到最大的沸点降。它们之间的关系, 可用烷烃在醇类溶剂存在下的恒沸蒸馏为例加以说明。

从图 2-8 中可以看到, 共沸物的沸点降随着溶剂与组分间沸点差的减小而增加。当溶剂与组分的沸点相同时 (即沸点差等于零), 可使共沸物产生  $16^{\circ}\text{C}$  左右的沸点降。

溶剂与组分生成共沸物的倾向也是有所不同的。在石油裂解中得到的各种烃类中, 常常是一种烃类较它种烃类更容易与溶剂形成共沸物。也就是说, 对某一特定的溶剂来讲, 一种烃类所形成的共沸物, 常比它种烃类显示出更大的沸点降。梅尔(Mair) [21]曾发现, 当烃类用酸作为溶剂时, 直链烷烃较环

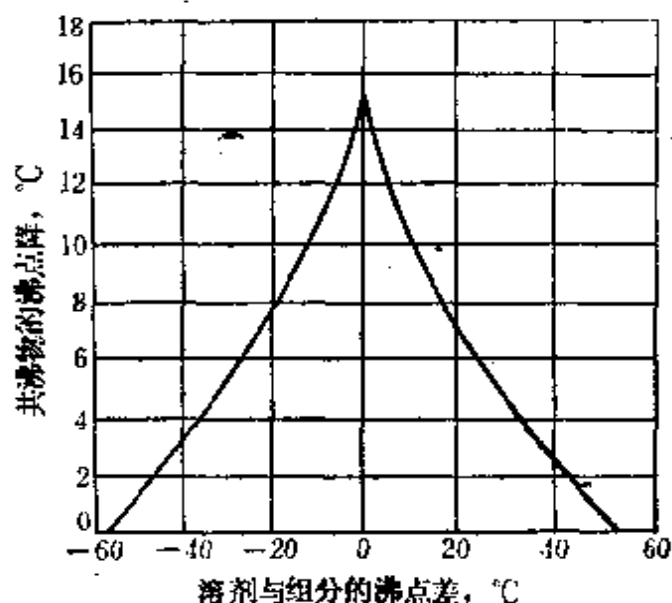


图2-8 溶剂与组分的沸点差对共沸物沸点降的关系

烷烃容易形成共沸物，环烷烃又较芳香烃容易形成共沸物。用酮类或醇类作为溶剂进行甲苯的分离时，也观察到类似的情况。

综上所述，用于萃取蒸馏或共沸蒸馏的溶剂，应该满足以下的基本要求：(i) 能较大地提高分离组分的相对挥发度；(ii) 容易从体系中分离出来；(iii) 具有

较高的选择性；(iv) 在操作的温度条件下，能不同程度地溶解分离的组分；(v) 热稳定、无毒、不腐蚀设备；(vi) 价廉易得。

通常所用的溶剂多是极性化合物，其中适于萃取蒸馏的有苯酚、丙酮、糠醛、苯胺及乙腈等；用于共沸蒸馏的有硝基甲烷、甲醇、甲乙酮及苯等。关于生产它们的过程，将在烯烃、二烯烃及芳烃各章中讨论。

### (三) 溶剂吸收

在某些气-液相的分离过程中，也采用液体溶剂吸收的方法使气体混合物内较易溶解的组分被溶剂吸收，与其它的组分分离，例如从天然气中分离出乙烷及丙烷。吸收过程在吸收塔内进行，溶剂油从塔顶流下，而含有被分离组分的混合气则从塔底上升，气、液两相在塔内密切接触，原料气经吸收处理后从塔顶放出，而溶有吸收组分的溶剂则从塔底引出，送到解吸塔进行解吸。溶剂油经冷却后，送回吸收塔循环使用。在吸收过程中，可将一部分气体产品返回吸收塔的底部，借以改善分离的效果，这里返回气体产品的作用，与分馏中回流液所起的作

用相类似。

## 二、液体——液体系统

典型的方法是溶剂萃取，这种方法最初在炼油厂中用来脱除煤油及润滑油中的芳烃物质，以后发现，萃取过程几乎与分子量及沸点无关，因此也用于低分子量的烃类。常用的溶剂有二氧化硫，硝基苯，2-氯乙基醚，糠醛、苯酚、丙烷、二甲基亚砷、环丁基砷、二甘醇水溶液，N-甲基吡咯烷酮等。在萃取过程中，体系分成两个液相，一个叫萃取相（溶于溶剂中的烃类或其它物质），一个叫提余相（不溶解的残余液），分别代表高碳氢比（C：H）和低碳氢比的两种组分。这种技术的一个主要的应用是从环烷烃及烷烃中分离出芳香烃，为石油化学工业提供芳烃原料。

在溶剂萃取的操作中常采用‘回洗’和‘回流’的办法来提高分离的效果。所谓‘回洗’就是用一种高沸点溶剂来处理提余相，选用的溶剂可以与主溶剂相同，也可以是另一种溶剂，借以提取最后留在残余液中的微量可溶性烃。而回流则是返回萃取塔底的循环萃取液，用以除去萃取液中的微量难溶性烃，这与吸收过程中回流所起的作用是一样的。

以后又进一步改用了双溶剂法，即同时应用两种不同的溶剂，一种是萃取物质的专用溶剂，另一种是提余液的选择性溶剂。这种改进，不但增加了分离效率，同时也使产品的质量更为提高。

萃取所用的溶剂须满足下述要求：（i）在操作条件的温度及压力下，对处理物质具有必要的选择性；（ii）形成的两相容易分开；（iii）溶剂的沸点应与被处理液体的沸点有较大的差别；（iv）价廉易得，对设备不腐蚀，热稳定，无毒。

## 三、液体——固体系统

结晶是这种系统的主要过程，用来分离熔点较高的烃类，

如润滑油的溶剂脱蜡。在石油化学工业中也常用这种方法从 $C_8$ 的芳烃混合物中分离出对二甲苯。

### (一) 萃取结晶

萃取结晶是以形成所谓“包络化合物”为基础的分选方法。本根 (Bengen) 发现, 在甲醇溶液中, 直链烃能与尿素形成固体加合物, 而具有相同分子量的支链烃则不能生成。这是因为尿素结晶分子的内部, 对于直链烃来说有着足够的空间, 而对于支链烃就太小了。实质上这些包络化合物并不是真正的化合物, 因其中尿素分子和烃分子的数目, 并没有一定的比例, 而是相当每个 $CH_2$ 基约含 0.65~0.7 个尿素分子。包络化合物可以用过滤法分离出来, 而且很容易借助于加热、水释等方法使之分解。所用的试剂也不限于尿素和甲醇, 这就给石油化学工业提供了从复杂混合物中分离出 $C_6$ 至 $C_{20}$ 直链烃的手段。

一些国家曾用这种方法来降低轻馏子油的倾点。德国的方法是取等重量分数的原料烃、二氯甲烷和  $70^{\circ}C$  时的尿素饱和水溶液在  $35\sim 40^{\circ}C$  温度下相互混合来实现的〔22〕。同样的方法也能得到低倾点的变压器油。分离出来的疏松石蜡可分别制成高熔点及低熔点的产品。

另外一种技术是把尿素载在玻璃纤维上作为加合物反应器的固体床。作用温度为  $20\sim 25^{\circ}C$ , 并在料液中加入 10% 的甲醇、乙醇或异丙醇。当轻石脑油在  $70^{\circ}C$  温度下通过床层时, 正烷烃就被分离出来〔23〕。

尿素加合过程在石油化学领域中第一个有意义的应用就是用于石蜡裂解原料的处理。它的主要目的是为了得到  $C_{10}\sim C_{14}$  的直链烯烃, 用以制取烷基苯类的洗涤剂。这是生产生物降解类洗涤剂的主要方法之一。

也曾经利用同样的原理来取得纯的正烷烃。一个典型的例子就是从  $210\sim 310^{\circ}C$  的柴油馏分中回收  $C_{10}\sim C_{18}$  的正烷烃。虽然现在回收正烷烃更普遍的方法是借助于分子筛来分离, 但上

述技术仍不失为重要的方法之一。

## (二) 分子筛分离<sup>[24, 25]</sup>

分子筛是一种由天然或合成沸石制得的铝硅酸盐结晶物质，这种晶体具有直径均一的孔道结构，孔道内含有结晶水，加热除去水分后，孔道结构保持不变，留下大小一致的孔口，并形成由毛细孔联通的网络，有着很强的吸附性能。当气体混合物通过分子筛层时，比孔口小的分子能够通过孔口进入孔道内，而比孔口大的分子则不能进入，这样就可以把分子大小不同的混合物分离开来，好象分子被过筛一样，故称为分子筛。

分子筛的化学组成，可用下式表示： $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n\text{SiO}_2$ 、 $x\text{H}_2\text{O}$ 。式中的钠离子 $\text{Na}^+$ 也可以用 $\text{K}^+$ 或 $\text{Ca}^{++}$ 代替。改变分子筛组成中 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子比，会引起孔径大小的变化，工业上常根据这个关系来控制分子筛的孔径。分子筛通常分为三种主要型号，即A型、X型和Y型如下表所示：

表2-6 分子筛的三种型号

型	号	孔径, Å	$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , 分子比
A型	3A (钾A型)	3.0~3.3	2
	4A (钠A型)	4.2~4.7	
	5A (钙A型)	4.9~5.6	
X型	13X (钠X型)	8~10	2.3~3.3
	10X (钙X型)	8~9	
Y型	Y (钠Y型)	10	3.3~3.6
	Y (钙Y型)		

注：1 Å =  $10^{-8}$ 厘米。

用分子筛分离烃类的一个典型例子是取190~235°C范围内分割出来的煤油馏分，当其通过分子筛床层时，正烷烃就被吸附，而支链烃则不受影响。这种操作可以实现连续生产，即被吸附的高级正烷烃，可不断地用低级正烷烃( $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ )把它解吸出来，含有解吸剂的混合物，经过蒸馏分离而得成品，而



解吸剂则送回吸附床循环使用。应用这个方法可从含有22.3%（重）正烷烃的气体中得到96.7%纯度的 $C_{11}\sim C_{14}$ 正烷烃，回收率达89%〔26〕。如果与蒸馏作业相配合，还可以制得各种单纯的正烷烃。

#### 四、 固体——蒸气系统

吸附是这个系统在生产中采用的过程，主要用于低分子量烃类和不易冷凝气体的分离。比较重要的两种方法是分子筛吸附和活性炭吸附。

##### （一）分子筛吸附

分子筛也可以用来分离各种气态烃分子。从分离的效果来说是非常有效的，但由于它的价格太贵，因此用它来分离大量气体混合物是比较少的，不过分子筛对于气体的干燥，具有特别优异的性能。它比硅胶和活性氧化铝有着大得多的吸附水汽的能力，而且产生的平衡蒸气压可以达到很低的程度。如在5%相对湿度的情况下，每100克3A分子筛能吸水18克左右，而硅胶和活性氧化铝则仅能吸附3克。湿气体经分子筛干燥后，露点可低至 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下，这是硅胶和活性氧化铝难以达到的。分子筛还能在高温下干燥气体，当温度超过室温时，硅胶和氧化铝的平衡吸附能力迅速下降，在温度超过 $120^{\circ}\text{C}$ 时，这两种干燥剂的吸附能力几乎降到零，而分子筛则仍有很好的吸附能力。另外，分子筛的热稳定性很高，在 $700^{\circ}\text{C}$ 下加热6小时，仍能保持结构不变，只有当热至 $800^{\circ}\text{C}$ 以上时，才转变为无定形的物质。分子筛还有不会潮解，能在水中保持强度，无毒，没有腐蚀性以及不会爆炸等优点。

##### （二）活性炭吸附

活性炭属于非极性吸附剂，所以特别适用于吸附非极性的烃类。这种吸附剂具有高度吸附烃类气体的能力。例如在常压

下活性炭所能吸附的乙烷比同重量轻质吸收油吸收的乙烷大20倍<sup>[27]</sup>。特别是当烃类的分压很低时，使用活性炭吸附剂更能显示出它的优越性。在这种情况下，所需活性炭的用量，只是吸收油的1/80~1/90，这就可以大大节约操作费用和基本建设投资，因为用以加热及冷却吸附剂所消耗的能量和设备的尺寸都要小得多。

表2-7列示了活性炭和石油润滑油在38°C及不同分压下对低级烷烃的吸附和吸收能力的数值。

表2-7 活性炭和润滑油对低级烷烃的吸附和吸收能力的比较

烃类	分 压 大 气 压	吸附或吸收能力，公斤/公斤		活性炭与润滑油 吸附能力之比
		活 性 炭	石油润滑油	
甲烷	0.07	0.0020	0.000022	90.5
	0.70	0.0075	0.00022	34.0
	1.75	0.0135	0.00055	25.2
	2.80	0.022	0.00088	25.0
乙 烷	0.07	0.023	0.00027	85.0
	0.70	0.065	0.0027	24.1
	1.75	0.090	0.0068	13.2
	2.80	0.122	0.0107	11.4
丙 烷	0.07	0.133	0.0014	80.7
	0.70	0.172	0.014	12.3
	1.75	0.186	0.034	5.5
	2.80	0.200	0.055	3.6

表中说明每公斤活性炭所能吸附的气体重量要比同重量吸收剂的吸收量大得多，在烃类分压较低的情况下，这种差别尤其显著。表中还说明在相同的吸附条件下，烃的分子量越大，越容易被吸附，即活性炭的吸附是有选择性的。这样，当气体混合物通过活性炭吸附层时，重质烃类（即分子量较大的烃类）优先被吸附，同时还能将已被吸附的轻质烃从活性炭表面上排挤出去。因此，使用活性炭不仅可以从气体混合物中分出烃

类，而且还可以实现烃类的分离。如活性炭吸附可用于以下几个方面：(i)从石油炼厂气和天然气中提取重于甲烷的各种烃类；(ii)净制氢气；(iii)浓缩乙炔；(iv)从空气或惰性气体中提取低浓度的溶剂蒸气；(v)提取用于有机合成的轻质烃。

活性炭在实际应用中曾遇到许多困难。其中主要的有：(i)活性炭强度不大，易被磨损；(ii)当气体中含有较多的重质烃，特别是容易聚合的不饱和烃时，由于这些烃类很难从吸附剂表面上除去，从而导致活性炭吸附能力的急剧下降；(iii)要使被吸附的烃类从吸附剂表面上解吸出来，必须进行增湿、加热、蒸发等过程；而重复利用吸附剂又必须作长时间的干燥和冷却，以致吸附剂的有效作用时间非常短，过程的生产率不高。由于上述这些困难，使活性炭吸附法在分离烃类的工艺中，长时间没有得到工业上的应用。但活性炭在流动床中进行连续吸附和解吸的方法研究成功后，情况就大大改变了。这种方法叫做超吸附法，使用的设备叫做超吸附器。

超吸附法是将被分离的气体进入充满活性炭塔内，活性炭不断地从塔顶向下移动，在气体与活性炭的接触时间内，气体中的烃类物质，依其分子量的大小，或者很快地被吸附，或者较慢地被吸附，或者甚至不被吸附。在活性炭继续向下移动的过程中，塔内活性炭吸附不同的烃，形成自下而上的重质烃至低分子量的轻质烃类的梯度，可在塔的规定出口处取出不同的轻质烃。这样便起到了一种分馏作用，使气体中的烃类，分离成各种纯组分。

一个充满活性炭的超吸附塔由以下三个主要部分构成：(i)塔顶的活性炭冷却装置；(ii)塔中段的吸附和分馏装置；(iii)塔底的蒸脱装置。活性炭在塔底经过蒸脱处理后，一部分送至再生器进行活化，一部分回到塔顶重新使用。

超吸附器是一个高达20~30米的塔（图2-9），顶上一段是冷却器，借以冷却活性炭，因为吸附过程是一种放热反应，较低的温度对气体的分离是有利的。吸附塔底有一个蒸脱装

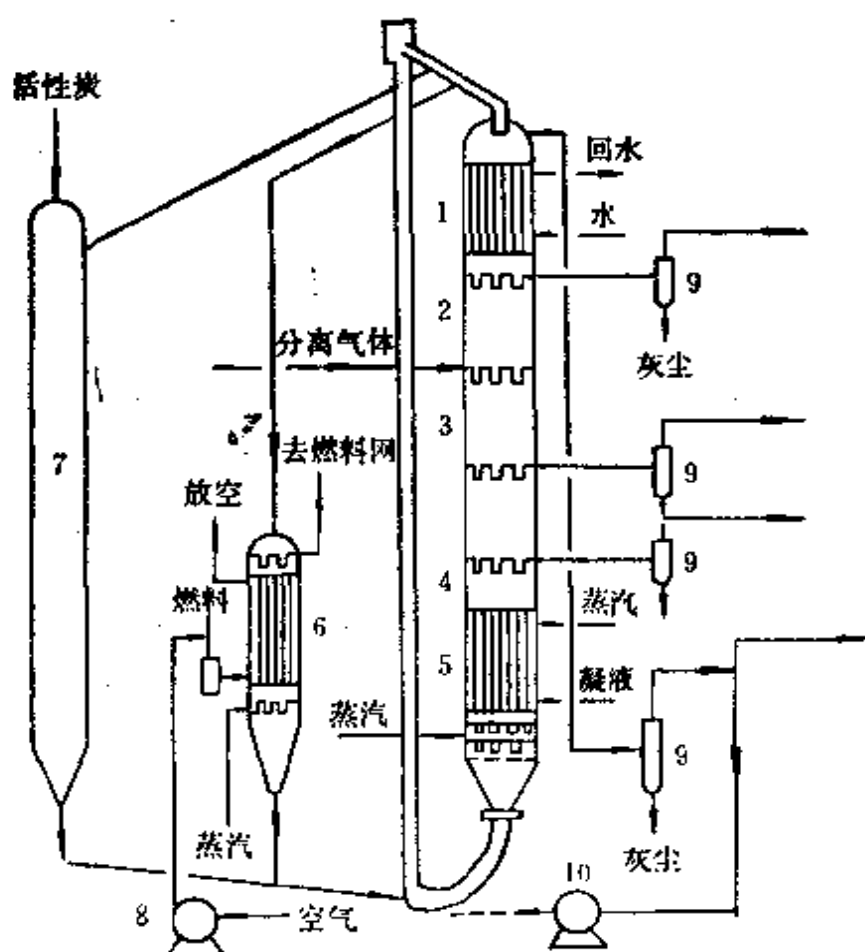


图2-9 用超吸附法分离气体的示意流程图

1—冷却段；2—吸附段；3—分馏段；4—蒸脱段；5—加热段；6—再生器；7—新鲜活性炭贮仓；8—送风机；9—旋风分离器；10—鼓风机

置,可用水蒸气将重质烃从活性炭上蒸脱出来。原料气体在塔上部的大约  $1/3$  处,即所谓吸附段进入,与向下不断移动并已冷却至  $50^{\circ}\text{C}$  左右的活性炭密切接触,这时气体中可被吸附的烃类就被活性炭所吸附,而不能吸附的组分便在吸附段的上部(也就是冷却段的下端处)经旋风分离器排出塔外。活性炭继续向下移动到达分馏段,在此处与来自蒸脱段的重质烃相接触(这一流股通常称为回流),并将轻质烃从活性炭上置换出来,因而到达蒸脱段的活性炭就只含有重质烃组。

在分馏段中被置换出来的轻质烃为具有一定碳原子数的馏分,如  $\text{C}_2$  馏分,  $\text{C}_3$  馏分等,必要时可从吸附塔的侧线引出来进

行进一步的分离。活性炭继续下移到以换热器形式构成的蒸脱段。换热器由垂直的、外部用水蒸气加热的管束组成，蒸脱段中活性炭的温度达  $260^{\circ}\text{C}$ 。在该器的管内也有直接蒸汽通入，以便脱除最后残留在活性炭上的重质烃。经过这样处理后，实际上所有的烃类都可从活性炭上解吸出来。

重质烃和水蒸气的混合物通过一个特为重质产品而设的支管引出。其中一部分送回塔中作为回流，以置换活性炭上的轻质烃。已被水蒸气吹洗过的热活性炭下降到左右移动着的塔盘上，借以调节活性炭沿设备截面的分布及其下流的速度。湿活性炭从超吸附器中出来，沿着一根相当长的管子进入风动输送机的受槽，并依靠从鼓风机送来的吹风将活性炭沿着竖管送到塔顶，重新落入冷却段循环使用。长管子也是作为封闭装置用的，借以阻止气体产物由超吸附器进入风动输送系统中。因为吹风气是冷而干的，所以在输送的过程中，活性炭在一定程度上被冷却和干燥。但是，这些活性炭还必须加以进一步的冷却和干燥，为此在超吸附器的上部装有冷却器。

当新鲜的活性炭最初加入超吸附器中时，因磨损而损失的数量是比较严重的，经过几次循环以后，由于活性炭的流动越来越成为流线型，活性炭粉化的现象就显著下降。但活性炭粉化总是会发生，所以连续地将新活性炭从貯仓加入风动输送机的受槽作为补充。在蒸脱过程中，活性炭的活性通常只能恢复到接近最初的活性，因为在活性炭的表面上，可能存有少量残余的高级烃。此外气体中存在的烯烃及炔烃还可能聚合成高分子化合物，它们都是不能用一般的蒸出法脱净的。所有这一切都使得活性炭的吸附能力下降，因此需要将一部分活性炭连续地从风动输送机的受槽取出，送到再生装置中，用  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$  的水蒸气进行活化处理。在高温下高级烃和聚合物与水蒸气发生水煤气反应而被脱除。再生器用烟道气加热。

超吸附塔内活性炭的温度是自上而下逐渐升高的。而温度对每一种组分的吸附性能，各有着不同的影响，混合气体的分

离就正是利用这一原理来控制的。

在正确的再生作业条件下，活性炭能保持它固有的活性达几千小时；新鲜活性炭在塔内每循环一次的粉碎损失为0.001~0.002%，以后这种损失会减低，如按整个使用寿命来计算，则每循环一次的平均粉碎损失只有0.0005%。

在超吸附分离的过程中，吹脱吸附物质所需的蒸汽量很小，只有活性炭重量的1.0~1.5%。消耗定额中最重要的一项是吸附剂的损失，这与所用活性炭的耐磨度有关，因此选择优质的活性炭是十分重要的。

在一个塔高26米、直径1.37米的装置中，吸附剂的装填量约为6800公斤；活性炭由杏核或椰子壳制成。运转的头几个月，活性炭的损失每昼夜达45.4公斤。随着操作时间的增长，经过几千次的循环使用之后，粉碎损失继续下降，并达到一常数，每次循环损失约为0.0005%。

改善了气升系统的现代装置，吸附剂损耗又有所降低，只有早期损失量的0.2~0.1。有些报导还指出，在超吸附装置中采用了密相输送的新方法，即活性炭以紧密床层的状态向前移动，可使吸附效率大为增加。这种输送的方法要求有高的鼓风静压头。

现在超吸附的分离过程已全部自动化。割取馏分的自动控制是以分离温度分布对馏分的关系为基础的。用吸附段的热电偶温度调节器来维持正确的温度，并根据吸附热数据加以确定。实验证明，以这种原理为基础的馏分分割自动化，甚至在浓度变化很大时，也是很成功的。

将石油裂解气中提取乙烯的各种方法作对比，投资费用和生产费用都以超吸附过程为优。利用超吸附法时，乙烯的提取系数达0.98，而且这一数值与原料气中的乙烯浓度无关。特别应该指出的是塔的分离效率很强，提取乙烯的分馏段高度总共只需1.52米。此外，利用这种方法还可以在同一个塔上将复杂的混合气同时分离成几种高纯度的组分。现从氢、甲烷及高级

烃类的混合气中分离出氢气为例。氢的纯度在临氢重整过程中具有重要意义。应用纯氢能显著地改善这一催化转化过程，并使催化剂的使用寿命延长。用超吸附的分离方法可以得到几乎100%纯度的氢，而且实际上不发生氢的损失。下表列出了这种加工方法的结果。

表2-8 用超吸附法提纯氢气的的数据

组分	在临氢重整过程中的尾气组成, %(体)	超吸附塔顶产品的组成, %(体)	吹洗吸附剂所得蒸脱气的组成, %(体)
氢气	52.2	100	痕迹
甲烷	43.5	0	91.0
C <sub>2</sub> 馏分	2.7	0	5.6
C <sub>3</sub> 馏分	1.6	0	3.4

### 参 考 文 献

- (1) Lewis F. Hatch and Sami Matar, Hydrocarbon processing 56(6), 189(1977).
- (2) E. J. Green, S. B. Zodonik and L. P. Hallee, Hydrocarbon processing 54(9), 164~168(1975).
- (3) Hatch and Matar, Hydrocarbon processing 56(5), 191(1977).
- (4) K. W. Foo, ibid 55(5), 149~152(1976); 55(7), 67(1976).
- (5) C. R. Engler et. al., Environmental Science and Technology 9(13), 1152~57(1975).
- (6) Hydrocarbon processing, 1975 Petro-Chemical Handbook 54(11), 206(1975).
- (7) L. S. Kassal, J. Chem. Physics 4, 276~82(1936).
- (8) K. S. Pitzer, ibid 5, 473~79(1937).
- (9) R. W. Baker et. al., 31st Midyear Meeting, API Division of Refining, Houston, May 10, 1966.

- (10) The oil and gas J., May 17, 121~124(1976).
- (11) *ibid*, April 5, 93(1976).
- (12) E.L.Pollitzer, "The Chemiotry of Aromatic Production Via Catalytic Refonming", Refining Petroleum for Chemicals, Advances in Chemistry series, No.97, Am.Chem.Soc., 1970, p.p.20~23.
- (13) W.L.Nelson, The oil and gas J., Aug 2, 1971, p.76.
- (14) V.Haensel and G.E. Addison, "Advances in Catalytic Reforming", 7th World Petroleum Congress, Vol.4, 1967, p.p.113~123.
- (15) J.A. Sherred, Ind. Eng, Chem. 51( 3 ), 249~52 (1959).
- (16) H.W.Haines, *ibid* 55( 2 ), 30~37(1963).
- (17) Othmer *ibid* 35, 614(1943).
- (18) Mertes and Colburn, *ibid*, 39, 787(1947).
- (19) R.H.Ewell *ibid* 36, 871(1944).
- (20) G.R. Lake, Trans.Am.Jnst.Chem. Eng. 41, 327 (1945).
- (21) B.J.Mair, J.Research Natl Bur. Standards 27, 39 (1941).
- (22) Chemische Ind., (Jnt.Ed.)No.2, 1955, p.67.
- (23) Petro/Chem.Engineer, Feb.1965, p.50.
- (24) Barry, Chem. Eng 67, No.3, 105(1960).
- (25) Broussar, J.A.C.S., 82, 1041(1960).
- (26) Sterba, Hyd.proc.and Pet.Ref., June 1965, p.151.
- (27) Chem. Eng. progr., 52, 7 (1956).



## 第三章 烷烃的氧化反应

### § 1 概述

烃类氧化获取化学制品的原料最初是气态低分子烷烃，因为这些烃类大量存在于天然气中，来源丰富，提纯也比较简单，作为合成的原料是最为经济合理的。但在这类烷烃用空气氧化时，却遇到三个严重的问题：(i) 为了避免爆炸的危险，烷烃与空气的配比，必须选择在爆炸范围以外，或者是空气过量或者是烷烃过量。当空气过量时，出料气中氧化产物的浓度很低，增加了分离的成本；而当烷烃过量时，则单程转化率又很低，需要进行多次的循环才能得到使人满意的产率，同时还要回收剩余的烷烃；(ii) 在所有的情况下，都是得到混合产物，需要进行复杂昂贵的分离，另外得到一系列的副产品也要考虑它们的利用问题；(iii) 在反应过程中，由于有一部分碳变成一氧化碳或二氧化碳而被损失掉，有用产物的收率不高。

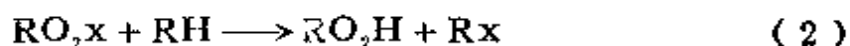
上述的情况如果改用高级烷烃的液相氧化，第一个问题就不存在，同时也在一定程度上也简化了第二个和第三个问题。采用液相的另一个好处是可以用化学氧化剂来进行氧化。

### § 2 氧化反应机理

烷烃分子的氧化机理，无论是气相反应还是液相反应，基本上是相同的。一般认为氧化反应是按自由基连锁反应的机理进行的。在反应过程中，烷基先与氧形成过氧化物，然后分解而得到氧化产物。它的基本反应式为：



烷基自由基                      过氧化物自由基



烷烃

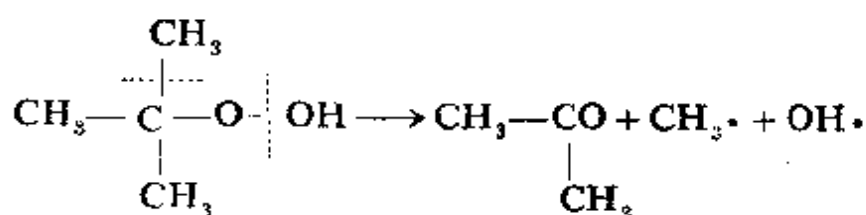
过氧化氢物

↓  
氧化产物

在液相氧化中，由于自由基的周围存在着大量的烷烃分子，所以产物主要是过氧化氢物，自由基相互结合的机会较少。过氧化氢物的分解依据它们的结构、反应条件和催化剂的种类而有所不同，主要的有下列几种：

### 1. 叔烷基过氧化氢物的分解

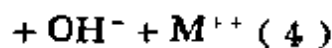
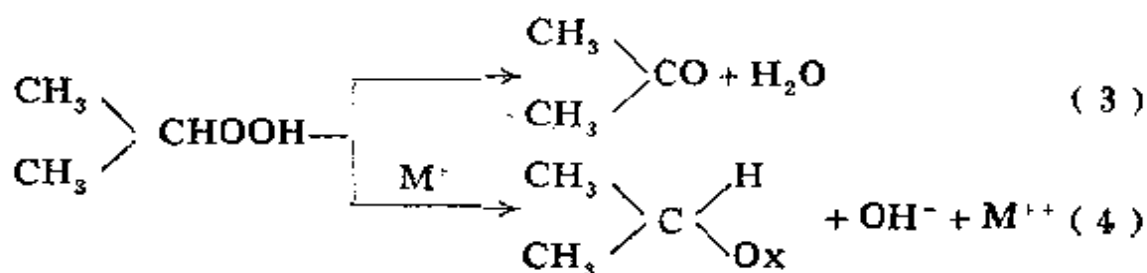
首先发生 O—O 键的破裂，然后发生 α-碳原子上最弱 C—C 键的断裂。例如：

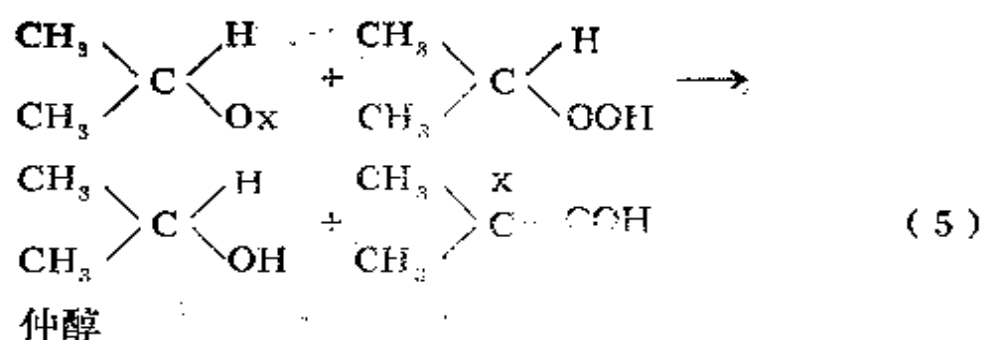


对于不对称的叔烷基过氧化氢物来说，最弱的 C—C 键是连接最大烷基的碳键。

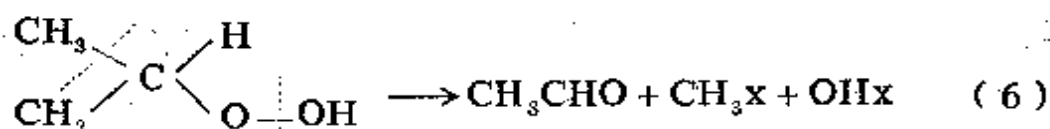
### 2. 仲烷基过氧化氢物的分解

它们的分解有几种不同的方式。低温时的裂解产物主要是酮类，而当有多价金属催化剂的存在下，则同时也生成醇。例如：



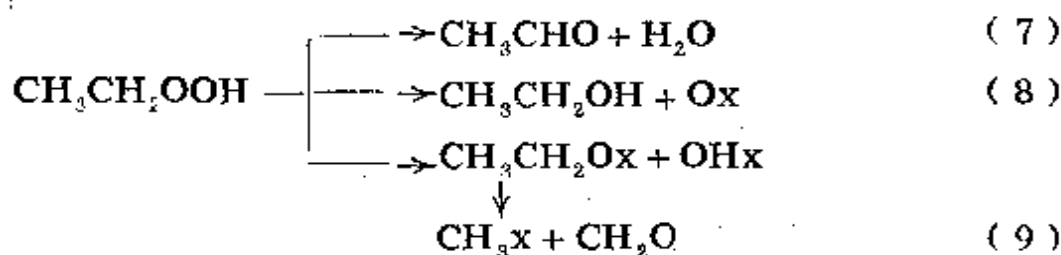


但是在高温的气相中，则与叔烷基过氧化氢物相同，发生O—O键和邻近最弱C—C键的断裂而生成醛类。



### 3. 伯烷基过氧化氢物的分解

分解方式与仲烷基过氧化氢物类似，生成醛或伯醇，在高温气相中则发生碳键的断裂。例如：



(8)式的分解可能与(4)及(5)式反应一样，也是通过一个自由基与一个过氧化氢物分子的碰撞而生成伯醇的。

在(9)式的气相分解中，自由基 $\text{RCH}_2\text{Ox}$ 的存在，已由对比试验加以证实，并知易于分解成甲醛。可能由于发生这类分解，在低级烷烃的气相氧化中甲醛常是一种突出的产物。

氧对烷烃分子的起始攻击点总是按下列的顺序发生的，即叔碳>仲碳>伯碳。这是因为叔碳间的键合强度最小，仲碳次之，伯碳最大的缘故。雷斯(Rice)在气体烷烃的热解工作中，得出300°C时叔碳、仲碳和伯碳的活性比为33:3:1，而在600°C时则为10:2:1。液相中的活性也大致遵循这个比例关系，在100~150°C的一般温度范围内，叔碳与伯碳间的活性

比，约相当于高温气相反应中两者的比值。

### § 3 气相氧化

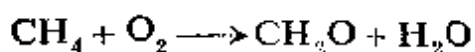
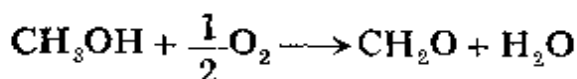
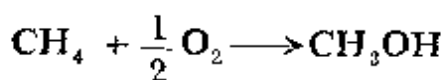
关于烃类气相氧化，在文献及专利的报导中有不同的见解，可能是由于操作条件的少许改变及催化物质的组成不同，对氧化反应的程度和性质产生很大影响所致。因此只能选择一些比较可靠的论点作扼要的叙述。

一般来说，当甲烷及其它气态烃在  $250^{\circ}\text{C}$  以上的温度下与氧反应时，最可能得到各种碳数相同的氧化物——醇、醛、酮、酸及其它氧化物。对于较高级的烃类则常发生碳链的断裂，生成同碳数的氧化物较少。烷烃氧化的难易程度与分子的碳原子数有密切的关系，碳原子数越少的分子氧化越困难。如将甲烷至丁烷之间比较，甲烷最难氧化，乙烷次之，丙烷又次之，丁烷较易氧化。增加压力有利于氧化深度和产率的提高。通常在开始氧化以前，总是有一个诱导期，固体的催化剂和水蒸气的存在对氧化的过程影响不大。下面就分别简述甲烷至丁烷的氧化。

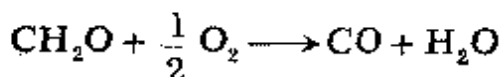
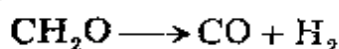
#### (一) 甲烷的氧化

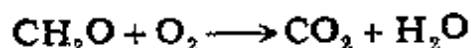
甲烷在常压及低于  $600^{\circ}\text{C}$  的条件下，氧化的速度很慢，但低于这个温度时，生成的甲醛已经开始进行着相当快的分解，可能发生的反应如下：

生成甲醇甲醛



甲醛分解





温度和压力是决定甲烷氧化产物及产率的重要因素。在常压和不加催化剂用空气进行氧化时，甲醛的最大产率可达17.3%，没有生成甲醇或甲酸。这个结果是在温度范围为550~720°C、甲烷与空气之比为70:30的情况下得到的。由此可以得出结论，甲醛是直接由甲烷获得而不是由甲醇得到的。但是当甲烷在高于常压下进行氧化时，情况就与此不同：第一是甲醇超过甲醛而成为主要产品。第二是由于增加压力，可以降低氧化所需的温度。例如，操作压力为10大气压时，反应在400°C进行，而当压力增加到106大气压时，温度只需340°C就能达到同样的反应速率。甲醇的最高产率是在106大气压下得到的，这时有22%的甲烷被氧化，而其中只有0.75%转化成甲醛。

工业上并不用甲烷为原料氧化为甲醇、甲醛。因为产品收率低，而且从副产的一氧化碳、氢和氮中分离出来未反应的甲烷是相当困难的。甲烷的单程转化率一般都只有2~10%左右，因此对于未转化甲烷的利用，就成为一个非常重要的经济问题。目前由甲烷直接氧化制甲醇和甲醛的方法，在工业生产中还没有被采用。为了提高甲烷氧化生产甲醇、甲醛的产率，人们便去寻求催化剂。曾对铜、银、锌、镍及蒙氏合金等进行研究，效果不佳。当前甲烷在工业上的应用主要是制取乙炔、合成气和碳黑。关于乙炔的生产，留待后面炔烃一章中专门讨论。合成气和碳黑的制取则在本章末讨论。

## (二)乙烷的氧化

乙烷比甲烷容易氧化。文献指出温度、压力等对反应有明显的影[1]。当乙烷在常压下不用催化剂进行氧化时，如温度低于425°C，几乎感觉不到反应。在425°C时，反应的主要产物是乙烯，收率约为60%。如果在大于常压下反应，则乙烷的氧化可以在较低的温度下进行，且能得到各种不同的氧化物。当压力为100大气压时，反应在260~300°C的温度内进行

得很顺利，262°C时，约有67%的乙烷转化为同碳数的氧化物如乙醇、乙醛、乙酸等。

乙烷的氧化生成氧化物的过程还没有实现工业化。目前大部分是用来生产乙烯，特别是富产天然气的国家。近年来对烷烃氧化方法的研究，有相当大的成就，如果在催化剂方面能有更大的突破，则直接应用烷烃生产氧化物的路线还是很有发展前途的。

### (三) 丙烷及丁烷的氧化

丙烷比甲烷、乙烷更易氧化，因此能在低得多的温度下开始与氧反应。根据威茨维希 (Wiezevich) 和弗洛里希 (Frolich) 的试验结果<sup>[2]</sup>，当压力为150大气压时，温度低达112°C就已经开始反应。这些科学工作者还对丙烷的高压氧化进行了大量的研究。一个典型的例子是将92.1%丙烷和7.9%氧的混合气在350°C及150大气压的条件下反应10秒钟，约有43%的氧转化为下列组成的氧化物：

氧化物	% (重)
乙醛及甲醛	23
丙酮	7
甲醇	24
乙醇	20
异丙醇	18
乙酸及甲酸	7

为了测定一次反应的生成产物，皮斯 (Pease) 和孟洛 (Munro) 研究了丙烷、氧混合物在400°C及常压下的缓慢氧化反应。他们选用了较高的氧对丙烷的分子比 (1~3:1)，在反应中得到的主要是丙烯、过氧化物、醛类及乙烯。过氧化物具有 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OOH}$ 的近似分子式，并很快分解成甲醛。试验表明，即使这样缓和的条件，也能发生相当多的链断裂。

#### 1. 温度

在各种反应参数中，温度对氧化产物的影响较之压力和配料比都要大。路斯特 (Rust) 和福根 (Vaughn) 在  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$  时用  $\text{FeBr}_3$  作催化剂使丙烷氧化，结果生成 75% 的丙酮和 8% 的丙酸。在  $250\sim 350^{\circ}\text{C}$  氧化时，主要生成乙醛、甲醛、甲醇、一氧化碳和甲烷。温度提高到  $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，丙烯就成为主要产品。如温度再升高到  $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，则主要生成乙烯而只有少量的丙烯及数量极微的氧化物。

## 2. 压力

压力对烃类氧化的影响是加快氧化速度，这是由于增加了分子碰撞次数的缘故。压力对产品分布的影响是抑制了烯烃的生成，并使醇类对醛、酮类的比例有增大的趋势。

## 3. 配料比

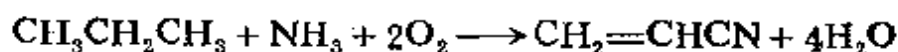
配料比的影响是氧化物的收率随着烃-空气(氧)分子比的加大而增高。显然，当丙烷对空气的比值很大时，单程转化率就会下降，但同时也减少了一氧化碳和二氧化碳的生成，从而提高了氧化物的收率。实验表明，当丙烷与空气之比为 1 : 20 时，生成氧化物的转化率只有 47.6%，而转变为一氧化碳和二氧化碳的烃却有 52.4%；反之把丙烷与空气之比改为 20 : 1 时，冷凝物总收率达到消耗烃的 85%，而一氧化碳和二氧化碳的产率则减至 15%。

丁烷比丙烷更易氧化，得到的结果也很相似，只是丁烷所需的氧化温度更低而已。

近年来各国科学家曾对烷烃的氧化进行了大量的研究。杜因 (Dewing) 等在一个专利中曾报导了铈-锡氧化物 (46% 铈 + 25% 锡) 在  $490^{\circ}\text{C}$  能使丙烷氧化成丙烯醛，产率达 30% [8]。丙烯醛是制取甘油和多种杀虫剂及药品的主要原料。在高聚物领域中，丙烯醛作为二官能团反应剂与季戊四醇缩合生成玻璃状的透明聚合物，用途越来越广泛。目前生产丙烯醛最经济的方法是借丙烯的氧化制成。如果直接利用丙烷的路线能够实现工业化生产的话，这样就可省去精制丙烯的费用，降低了丙烯

醛的生产成本。

美国杜邦化学公司提出了在丙烯的氮氧化反应中，用丙烷代替丙烯制取丙烯腈的专利〔4〕。其化学反应如下：



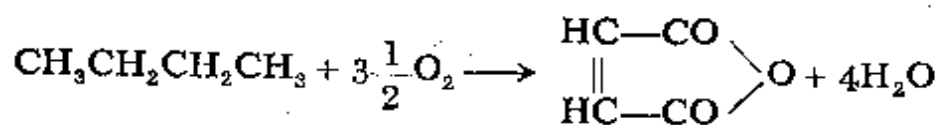
丙烷

丙烯腈

氮氧化过程在500℃及常压下进行，用铈-铈氧化物及少量溴甲烷作催化剂，其中铈与铈之比为5：1。反应进行得很顺利，转化率达85%，选择性为71%，将是一条很有实际意义的生产路线。

用非催化气相氧化的方法进行丙烷和丁烷的氧化已经建厂生产。这个方法的过程是使按比例要求配好的空气-烷烃混合气通过一个预热炉使其达到反应温度，然后送至反应器进行气相反应。将反应产物引入洗涤塔，使氧化产物冷凝，并用水淋洗。未作用的烷烃和不冷凝气体（包括氮、氢、一氧化碳、甲烷等）添加新鲜烷烃和空气至需要的配比后循环回到反应器。从循环气管道引出一个旁路，将一部分循环气送至烷烃回收装置。在该装置中将烷烃从不冷凝气中分离出来，分出的烷烃回到氧化反应器，而把不凝气体放空。这样的处理能保证进入的烷烃近乎达到100%的转化。为了取得所需的有机氧化物，氧化反应在350~500℃和1~70大气压的范围内进行，通常采用的压力是3.5~21大气压，得到的产物有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、甲醛、乙醛、丙酮、丁酮以及C<sub>5</sub>至C<sub>7</sub>的混合醇和混合酮等。

正丁烷在500℃及常压下通过载在氧化硅-氧化铝上的Fe + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化剂，能够直接氧化成顺丁烯二酐，产率达理论量的50%以上〔5〕。



顺丁烯二酐



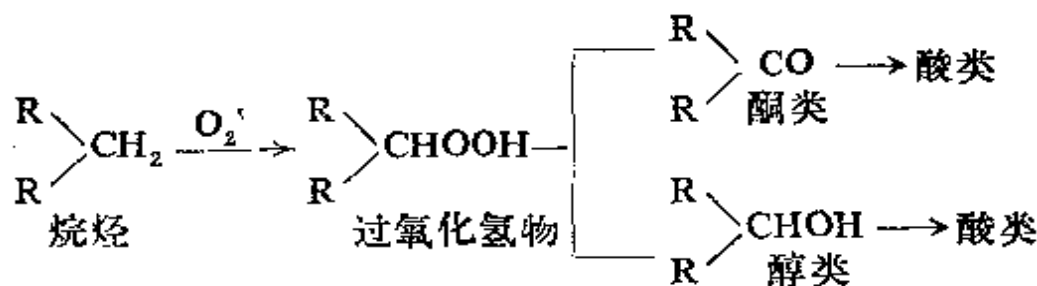
这个反应的实际过程相当复杂，但主要的反应可能是丁烷先经脱氢而得丁烯，然后发生丁烯的氧化形成顺丁烯二酐。关于该反应的氧化动力学，曾由库兹米基夫 (Kuzmichev) 及史卡尔钦科 (Skarchenko) 作了相当详细的报导〔6〕。

正丁烷在类似条件下通过氧化硅载体上的氯化硒+钴-钼氧化物催化剂，也能得到顺丁烯二酐，产率达63%。其中氯化硒的作用是使丁烷脱氢成丁烯，然后借钴-钼氧化物的催化氧化而生成顺丁烯二酐。为了保持氯化硒的脱氢效率，须在丁烷中添加氯化氢气体，两者的分子比为1:0.59〔7〕。

顺丁烯是生产不饱和聚酯类合成树脂的主要单体〔8〕。以前这种单体多由苯及丁烯的气相氧化制成，自从发现了正丁烷直接氧化的方法之后，由于工艺过程比较简单，越来越引起人们的注意，并已在美国正式投产，所占的比重逐年增长。

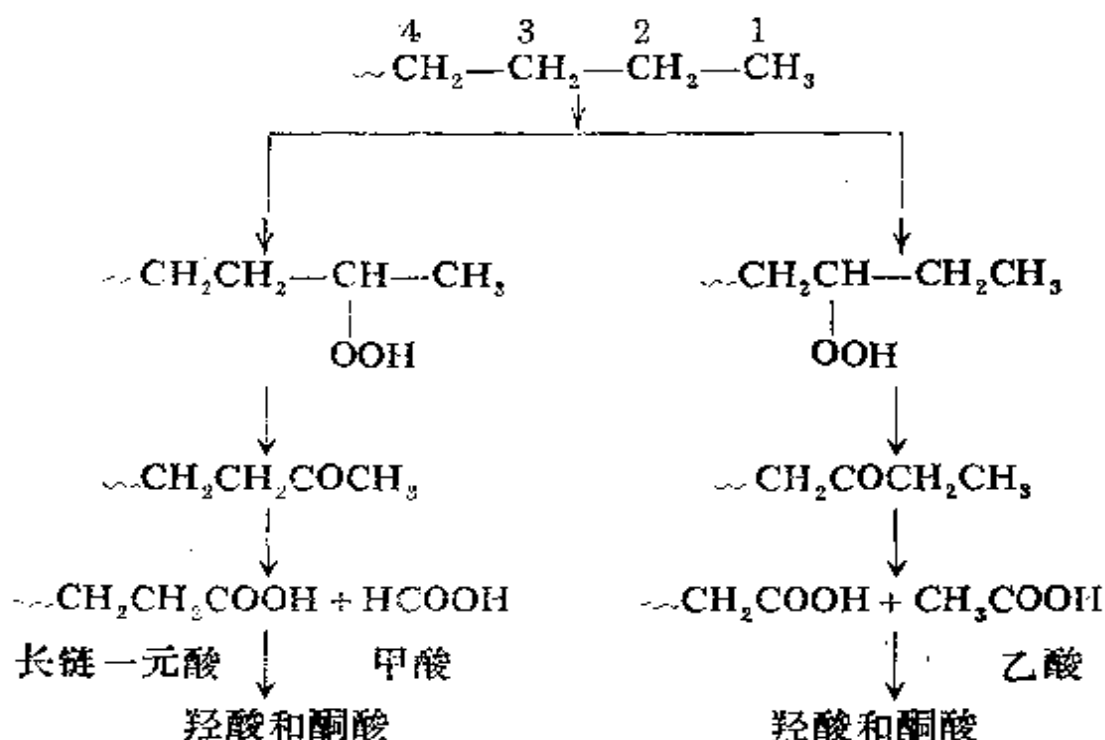
## § 4 液相氧化

烷烃的液相氧化与气相氧化的反应机理相同，但有两个重要的差别：(i) 液相氧化不会发生爆炸性的分解，(ii) 生成的一次反应产物能进一步氧化成酸类。



实践表明，氧对烷烃分子的攻击，首先发生在烃碳链的第二个碳原子上，然后是第三个第四个直至达到分子链的中心。根据这个反应机理，所以在反应产物中主要的生成物是甲酸、乙酸和其它一元酸，只含微量的二元酸。另外，在发生上述反应的同时，氧也攻击分子的其它部位，因此除了得到简单的脂

肪酸外，也形成酮酸、羟酸和内酯等，其反应过程表示于下：



这种方法最早被德国所采用，在第二次世界大战期间就以生产肥皂工业所需的长链脂肪酸的。反应是在  $100\sim 150^\circ\text{C}$  及  $10\sim 20$  大气压的条件下进行，用重金属皂及本厂得到的某些高分子量醇和酮作引发剂。目前一些欧洲国家仍采用此法来生产肥皂用脂肪酸<sup>[9]</sup>。他们取  $\text{C}_{18}\sim\text{C}_{32}$  正烷烃为原料，反应条件为温度  $105\sim 120^\circ\text{C}$ ，压力  $15\sim 60$  大气压，用环烷酸锰（含锰  $0.64\%$ （重））作催化剂。所得产物的重量百分比组成大致如下<sup>[10]</sup>：

肥皂用脂肪酸	60
较低级脂肪酸	25
$\text{CO}_2 + \text{CO}$	10
其它	5

美国的西兰尼斯公司曾用丁烷的催化液相氧化法来生产醋酸<sup>[11]</sup>。反应在  $150\sim 225^\circ\text{C}$  及  $54$  大气压下进行，用醋酸钴或醋酸锰作催化剂。由于反应条件超出了丁烷的临界点（ $152^\circ\text{C}$ ， $35$  大气压），因此必须添加某种溶剂以保持丁烷的液相状态。他们发现纯醋酸本身就是一种非常合适的溶剂，也可采用未经提纯

的粗制品。但溶剂中不能含有烯烃物质，以避免产生胶质及焦油类副产物。反应的主要产物是醋酸和一定数量的甲酸，以及少量的甲醇、乙醇、丙酮、甲乙酮（丁酮）、醋酸乙酯、乙醛等，其中醋酸的产率达75~80%，甲酸的产率为6%。如果反应在较低的温度，较低的转化率等条件下进行，使丁烷的碳架仍保持其原有的结构，则生成的产物将是甲乙酮和仲丁醇。当用醋酸锰作为催化剂时，能够生成较多的甲酸（25%）和较少的醋酸（61%）。关于西兰尼斯的生产过程，曾由劳雷（Lowry）及安基罗（Aguilo）进行了总结<sup>[12]</sup>，而对于一般的烃类液相氧化，特别是正丁烷的氧化，则由桑培（Saunby）和基夫（Kiff）等作了详细的讨论<sup>[13]</sup>。

欧洲的方法多选取 $C_5 \sim C_7$ 的轻质汽油馏分为原料，用氧进行催化氧化。反应条件为：温度170~200℃，压力55大气压，用醋酸锰作催化剂。生成的产物除主要产品醋酸外，还得到由各种酸类、醇类、酯类、醛类及酮类等组成很复杂的混合物，至少需要13个精馏塔才能把它们逐一加以分离。为了简化工艺流程，可将这些混合副产物循环送回反应器，这样就可以大大减少副产物的生成，同时还提高了醋酸的收率<sup>[14]</sup>。

另外一种以富含 $C_{13} \sim C_{18}$ 正烷烃为原料的液相氧化是用来制取高级脂肪醇<sup>[15]</sup>。典型的操作条件：温度为120~170℃，压力为常压；催化剂为硼酸、三氧化硼、偏硼酸或硼酸丁酯（硼含量0.44%）；并借叔丁基过氧化氢引发反应。在反应过程中，氧含量要有严格控制，通常多用含氧3~4%的氧氮混合气作氧化剂。生成的主要产物是与原料烃碳数相同的仲醇，并以硼酸酯的形式存在于反应体系中，产率达76%。这种硼酸酯相当稳定，能够抵抗进一步的氧化。硼酸的用量必须足够，当烷烃的转化率达到35~40%后，应再加4~5%的三氧化硼或硼酸，使生成的醇得以完全转变为硼酸酯。烷烃中的芳烃含量不得超过0.5%，因它是一种很强的氧化抑制剂，有硼酸存在时这种抑制作用尤其显著。日本科学家曾发现，加入少量的氨碱

作助催化剂可以减低芳烃的作用，同时还能促进氧化反应的进行。

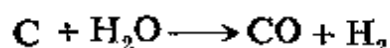
在用这种方法生产高级醇的一个中间工厂里，曾得到下述的数据<sup>[16]</sup>：用分子筛或尿素加合法从煤油或瓦斯油中提取 $C_{13}\sim C_{16}$ 的正烷烃作原料，纯度不低于98%，芳烃含量0.1%，用 $\beta$ -偏硼酸作催化剂，氨碱作助催化剂。反应在 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 温度下进行。醇的产率为理论量的70%，其中90%是仲醇，另外还生成11~12%的高级脂肪酸，因此总产率可达80%以上。

高级直链脂肪醇在工业上用途广泛，除本身是一种重要的增塑剂外，还常用来制取润滑油、高级单烯烃、聚合物等，另一种重要的应用是生产乙氧基类生物降解型液体洗涤剂。这种洗涤剂具有下列的优点：(i)低倾点、低粘度，易于处理；(ii)溶解度高，凝胶化范围小；(iii)优良的湿润性及渗透性，去垢能力强；(iv)不含游离醇，无臭味；(v)对皮肤刺激性小；(vi)很好的生物降解性能。由于具有上述的优点，在洗涤剂工业中发展很快，广泛用于家庭生活及工业领域中。

## § 5 合成气的生产

以甲烷或其它烷烃为原料制取合成气的反应，虽然一般不称为氧化反应，但是它们都是通过氧或含氧化合物（如水蒸气）的作用得到的，所以这些反应也属于氧化反应。

合成气最初由煤或焦炭借水蒸气反应而制成水煤气，反应式为：



得到的CO和 $\text{H}_2$ 之比大致为1 : 1。如果与过量水蒸气作用，则CO就与水蒸气反应成 $\text{H}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 。这个反应通常称水煤气变换反应。



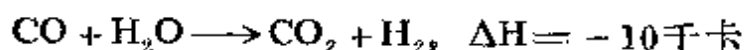
混合气脱除 $\text{CO}_2$ 后，可以得到纯的 $\text{H}_2$ <sup>[17]</sup>。借铜氨液吸收法或低

温分离法则可获取纯的CO[18]。CO和H<sub>2</sub>的混合气适当的配合，就可以得到任何组成的合成气。这些不同组成的合成气以及纯H<sub>2</sub>和纯CO是许多重要合成工业的基础，合成氨、合成甲醇、合成醋酸和合成汽油等就是以它们为基础建立起来的。

现在合成气的生产已不是从煤、焦炭取得，而由气态烷烃或液态石油馏分制取。气态烷烃包括天然气(甲烷)在内，主要方法有两种：一种是在高温及催化剂的存在下用水蒸气处理，称为水蒸气转化法或甲烷蒸汽转化法(因甲烷的应用最广泛，又是烷烃中最低的一个化合物，所以作为烷烃类的代表)；另一种是氧或空气将烷烃部分氧化，称为部分氧化法或称甲烷氧气法。当用甲烷(天然气)为原料时，第一种方法比较重要，第二种方法多用于重质石油馏分或残渣油为原料的生产。两种方法的共同点是原料与氧起反应，其不同点是前者与水蒸气(氧化物)起反应，后者与空气(氧)起反应。

### (一)甲烷蒸汽转化法

甲烷与水蒸气发生下述反应：



典型的反应条件为：温度，830~850°C；压力，25~35大气压；催化剂加有促进剂的镍基物质。在早期的操作中，甲烷与水蒸气之间的反应，是在常压下通过一个预热到800~870°C，并装有催化剂的管式反应器中进行的。后从工业实践考虑，倾向于在较高压力下进行。从反应式来看，加压对反应不利，但这样的操作却对下一步的应用有利。合成气增压后，则以后的高压合成中已得到了一部分预压缩，而且增大压力产生的不利因素，则因温度升高得以补偿。它们之间的相互关系，见表3-1。

因为上述的反应是强烈的吸热反应，所以升高温度对平衡总是有利的；但受到材料成本的限制，温度也不能过于提高。为了得到较满意的结果，还应该注意催化剂和配料比的选择。

表3-1 压力和温度对甲烷-水蒸气反应平衡的影响

(H<sub>2</sub>O : CH<sub>4</sub> = 2 : 1)

压 力 大气压	在给定温度下出料气中的甲烷含量(干基)				
	5%(体)	2%(体)	1%(体)	0.5%(体)	0.2%(体)
1		700°C			800°C
10	800°C	870°C	910°C	950°C	1000°C
20	870°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
40	940°C	1020°C	1080°C	1130°C	1200°C

目前采用的催化剂仍然是氧化镍基的类型，但是在促进剂和催化剂载体方面曾有各种不同的改进，举一种有效的催化剂的组成为例如下：镍15~25%，高铝水泥30~40%，氧化镁15~20%， $\gamma$ -氧化铝15~40%，氧化硅<5%。

碱金属氧化物也可作为这类反应的促进剂。由于温度有提高的倾向也使人们特别注意催化剂载体的强度问题。这些改进起着非常积极的作用，例如以前蒸汽对甲烷的比例需要提高到8 : 1左右，才能防止炭的沉积。采用改进后的催化剂，配比就可以减低到3 : 1以下[19,20]。反应管最好是用离心浇铸的镍铬合金（含镍20%，铬25%）来制造。

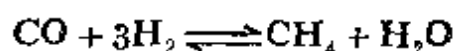
以前在反应过程中常包括一个二次转化的设备。其作用是为了除去剩余的烷烃。因为在高压下对平衡产生不利使离开反应器的气体中至少含有6~8%的烷烃，必须经过二次反应才能得到完全的转化。为了实现这个目的，可再加入一些氧，在1000°C左右的温度下进行反应，所以所用的镍基催化剂就必须能经受1000°C以上的高温。

变换转化的反应使一氧化碳与水蒸气作用生成二氧化碳和氢气也是一个重要的改进手段。通用的催化剂是用氧化铬促进的氧化铁，操作温度420~500°C。转化过程一般分两步进行，并在每次转化之后除去生成的CO<sub>2</sub>，这样可以使合成气中残余的CO含量减少到3%。较新的催化剂则以铬、铜、锌为基础[21]。这类催化剂能使反应在低得多的温度下进行（150~300°C），

而且平衡也较有利于CO的转化。实践表明,通用的催化剂对第一阶段的转化比较有效,低温的催化剂则在最后的转化比较有效,实际上是把两者结合起来,将两种催化剂床互相连接起来进行一次操作,并在催化床之间装置一个冷却器,使气体从第一个催化床出来后,冷却到第二个催化床所需的低温。采用这种改进的方法,可使一氧化碳的残余量降低到0.3%。

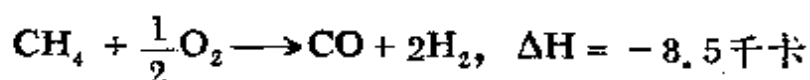
脱除二氧化碳的方法有好几种。最早的方法是在高压下用水来吸收,不久就被乙醇胺法所替代。还有用热的碳酸钾溶液(15~40%)作吸收剂。其它的改进包括采用碳酸钾和碳酸钠的混合液,并添加氧化砷以提高吸收及解吸CO<sub>2</sub>的速率,以及使用乙醇胺和环丁砜的混合吸收剂。

脱除最终CO的方法,一般多用传统的铜氨液,例如醋酸铜铵盐作为吸收剂。较好的方法则是采用甲烷化的变换转化过程,即在21大气压及900°C的条件下,使气体通过镍催化剂成为甲烷与水而被除去。应用这种方法,可使一氧化碳的残余量低达几个ppm。

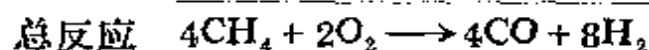
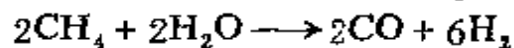


## (二)甲烷氧气法

这个方法的基本反应为:



它是一个放热反应。甲烷-蒸汽法是一个强烈的吸热过程,因此可把这两种方法结合起来,使放热反应释出的热量,能为吸热反应所利用。反应分两步进行:第一步先使O<sub>2</sub>与部分CH<sub>4</sub>反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O;第二步再使所生成的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O与剩余的甲烷反应生成CO和H<sub>2</sub>的混合气。反应过程如下:



这种互相结合的方法成本比单独使用一种方法要低得多，特别是原料的使用上有很大的灵活性，既可用天然气，也可用石脑油或重质石油馏分，所得到的是高压原料气，有利于生产合成氨或甲醇。

氧化剂通常用氧。将一定量的氧、烃类及水蒸气送入反应器中，在1100~1500°C及41大气压下进行转化（压力也可更高），不用催化剂，在反应过程中必须有效地除去粉状的积炭，并应注意废热的回收。如果用原料气生产合成氨，可再将一氧化碳变成二氧化碳，然后除去生成的二氧化碳。还有用液氮淋洗的方法可脱除最后的CO及惰性气体。液氮由制氧的空分车间供应。在洗涤过程中，有一部分氮进入氢气中，再根据配比要求补充不足的氮，以供合成氨的生产。

## § 6 合成气的工业用途

合成气在化学工业中的主要应用包括制取合成氨、合成甲醇、费-托法（Fischer-Tropsch-Process）合成液体燃料和Oxo合成法等。Oxo法是直接把CO和H<sub>2</sub>加入烯烃中制取醛类的方法，将在后面“烯烃的其它反应”一章（第十章）中叙述。

### 一、合成氨及尿素

氨(NH<sub>3</sub>)在国民经济中占重要地位，氨是氮素肥料的主要来源，液氨和氨水都是很好的液体氮素肥料。用氨可以加工成各种氮素肥料或复合、混合肥料，如硫酸铵、硝酸铵，尿素、碳酸氢铵、氯化铵、磷酸铵或氮磷混合肥料。农作物施用氮肥，肥效高。

工业上氨和氨的制品又是合成纤维、塑料和医药的重要原料。

生产合成氨的原料有煤、焦炉气、天然气、炼厂气、石油馏分，重质石油馏分，目前国外生产合成氨的原料以石油为主。



我国合成氨的原料路线大多采用油、气，所以合成氨工业已成为石油化学工业中的一个重要分支。

合成氨的生产过程包括原料气的脱硫，合成气的制备，合成气的净化，净化气的压缩及氨的合成和分离。

合成氨的基本反应式为：



这个反应过程因生成物的体积缩小，所以在高压下进行有利，增加压力加速反应，转化率随压力升高而增加。合成氨的反应是放热反应，高温对反应不利。升高温度，会降低氨的平衡百分含量，使转化率降低，但升高温度可增加反应速度。压力与温度对反应平衡的影响见表3-2。

表3-2 温度和压力对合成氨% (体) 反应平衡的影响

温 度 °C	10大气压	100大气压	300大气压	1000大气压
	%	%	%	%
400	4	25	47	80
450	2	16	36	70
500	1	10	26	57
550	0.8	7	19	41
600	0.5	5	14	31

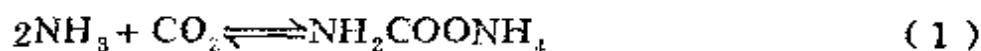
现在大都在300°C、500大气压反应条件下进行，未合成的气体反复循环，总产率可达85~90%。

合成气(CO + H<sub>2</sub>)在制氨过程中CO转变成CO<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>经脱碳，脱出CO<sub>2</sub>与NH<sub>3</sub>生产尿素(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)，它是一种优良的氮肥。

将氨加工为氮肥，以制成尿素的氨损失最小，其收率可达99%。尿素的挥发性小，在运输、贮存及施用过程中损失较小。尿素可用作底肥、种肥、追肥或根补施肥，适用于旱田、水田，还可以加工为复合肥料。它还可作为反刍家畜(牛)的饲料添加

剂或代替部分蛋白质饲料。在工业上是脲醛酸脂、三聚氰胺的原料，可用作塑料及木材粘合剂，它用于石油工业的脱蜡，造纸的表面涂覆剂，纺织工业的防缩处理。

将 $\text{CO}_2$ 与 $\text{NH}_3$ 合成为尿素要经过两个过程：



氨基甲酸铵



尿素

反应(1)为放热反应，反应速度快。反应(2)的速度慢是弱吸热反应而且须在液相内进行，它的反应不充分，在高温( $200^\circ\text{C}$ )、高压(250大气压)及过量 $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4$ )时， $\text{CO}_2$ 转化率达72%。因此大部分 $\text{NH}_3$ 与一部分 $\text{CO}_2$ 未成为尿素，须将尿素分离出来后，未反应的组成循环使用。分离的办法是减压加温，则 $\text{NH}_3$ 与 $\text{CO}_2$ 成气体放出。如将分离出的 $\text{NH}_3$ 制成硫酸铵而 $\text{CO}_2$ 放空，则称为“不循环法”。如将高压下合成的尿素混合液先在中压(20大气压)下驱出的 $\text{NH}_3$ 重新送入制尿素，而低压下分离出 $\text{NH}_3$ 用以制硫酸铵，则称为“半循环法”。“全循环法”则将未反应成尿素的 $\text{NH}_3$ 与 $\text{CO}_2$ 全部回收循环使用。

全循环法是用水吸收 $\text{NH}_3$ 与 $\text{CO}_2$ 成氨基甲酸铵溶液，再送入尿素合成塔。六十年代在此基础上发展了 $\text{CO}_2$ 汽提法与 $\text{NH}_3$ 汽提法，都能使流程简化，设备减少，水、电、气消耗降低。现在更进一步发展是合成氨厂与尿素厂联合生产，简称“联尿流程”使原料消耗与热能利用都有改进，建厂投资与生产费用都可减低。其工艺流程如图3-1所示。

从造气到低温变换的过程与一般合成氨生产相同。所得的变换气在约140大气压下含 $\text{CO}_2$ 18%进入降膜汽提塔，将尿素熔融液中未反应的尿素的 $\text{CO}_2$ 及 $\text{NH}_3$ 与过剩 $\text{NH}_3$ 都带走。这样由尿素合成塔的熔融液经汽提后成为尿素浓缩至57%，含水31%，以及剩余的 $\text{NH}_3$ 6.1%、 $\text{CO}_2$ 5.6%，可以送去降压分解，分解出的 $\text{NH}_3$ 与 $\text{CO}_2$ 回收再用，水分则被蒸发，然后进行造粒成为

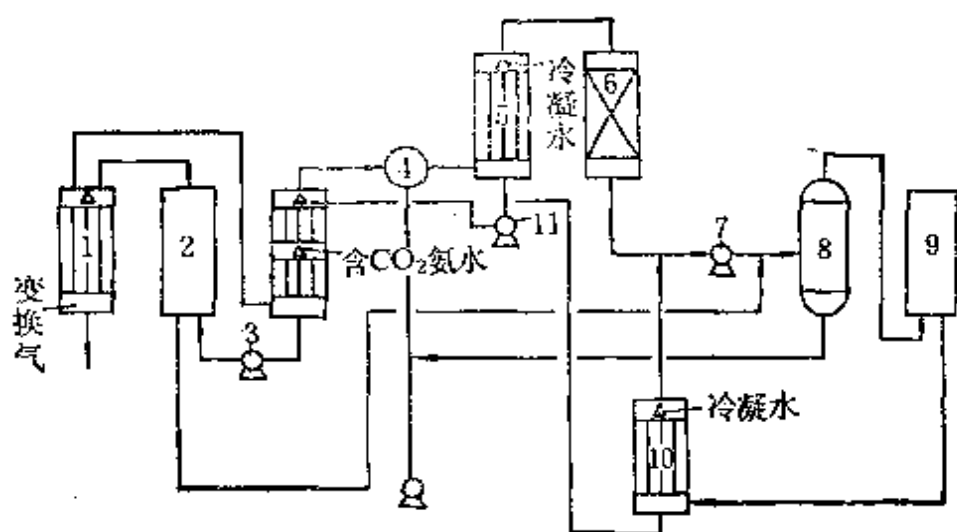


图3-1 联尿生产流程图

- 1—汽提塔；2—尿素合成塔；3—高压吸收塔；4—氨冷凝器；  
5—氨回收塔；6—甲烷化炉；7—循环机；8—干燥器；9—  
氨合成塔；10—高压水洗分离塔；11—氨水增压泵

尿素成品出售。

出汽提塔的变换气中，除原有的 $H_2$ 、 $N_2$ 等与 $CO$ 、 $CO_2$ 外，还从尿素熔融液中带出 $CO_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ 等。其中含氧物会使合成氨触媒中毒，必须除去。所以先在高压吸收塔中用浓 $NH_3$ 水及含 $CO_2$ 的 $NH_3$ 水吸去 $CO_2$ ，使气体中 $CO_2$ 低至 $<0.3\%$ 。

此时气体中含 $NH_3$ 达28%经过氨冷凝器后可以冷凝出部分液氨(含 $NH_3$ 99.7%， $H_2O$  0.3%)；再经过氨回收塔用冷凝水吸 $NH_3$ 制成氨水。液氨与氨水皆用以吸收 $CO_2$ 。于是气体中的 $NH_3$ 可以 $<3.0\%$ 。气体中的主要组成已是 $N_2$ 与 $3H_2$ 。然后进入甲烷化塔使微量 $CO$ 转化成 $CH_4$ ，再在干燥器中用液氨冷脱水，可使气体中含 $H_2O$ 减至10ppm。

气体经上述一系列净化后就可送入氨合成塔使 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 。用水在高压水洗分氨塔内吸去氨后，未反应之 $N_2$ 、 $H_2$ 循环进入氨合成塔。

在高压吸收塔中，80%的氨水吸收变换气中的 $CO_2$ 制成氨

基甲酸铵。用甲酸泵将氨基甲酸铵打入尿素合成塔,在200大气压、温度190°C及用氨泵打入99.7%NH<sub>3</sub>使塔内NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>为2~4.5,则可得尿素熔融液在75%左右。氨基甲酸铵转化为尿素的转化率为55~58%。尿素熔融液经汽提塔后去造粒,完成整个工艺的全循环。

## 二、合成甲醇

合成甲醇的反应式为:



它是一个强烈的放热反应。这个过程与氨的合成有许多类似之处,其中包括:(i)升高温度对反应的平衡产生逆方向的影响;(ii)催化剂只在较高温度时才能发挥最大的作用;(iii)高压下操作有利于转化的进行;(iv)在实际操作中,为了获得较大的产率,常采取部分转化的方法。

恒压下温度对平衡常数,  $K_p$  的影响如下所示:

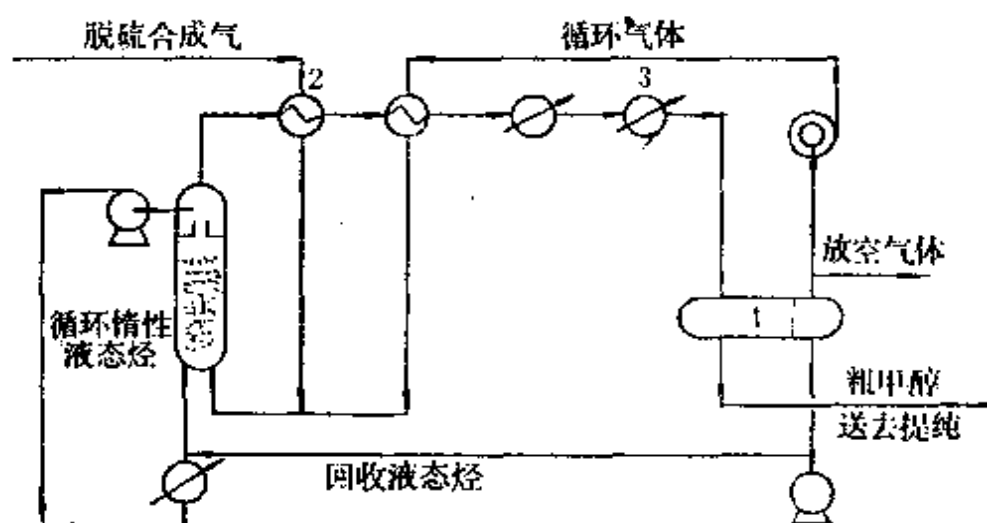
温度, °C	$K_p$
200	$1.7 \times 10^{-2}$
250	$1.6 \times 10^{-3}$
300	$2.3 \times 10^{-4}$
350	$4.5 \times 10^{-5}$
400	$1.1 \times 10^{-5}$

300°C时压力对转化反应的影响, 则有下面的关系:

压力, 大气压	一次转化成甲醇, %
10	0
50	8.0
100	24.2
200	48.7
300	62.3

工业上有高压合成和低压合成两种方法。高压法在400°C及270~440大气压条件下通过铜或锌-氧化铬(Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)催化

剂进行反应。低压法是大多采用的方法,其中鲁奇合成法(Lurgi process)的反应条件为:温度为250~260°C,压力为50~80大气压,催化剂为铜加少量锌加一种能提高防老化的组分[22,23]。英帝国化学公司(ICI)低压法的反应条件则是250~300°C和50~100大气压,并用铜-铝-锌的合成催化剂[24]。



1—反应器；2—换热器；3—冷却器；4—气液分离器

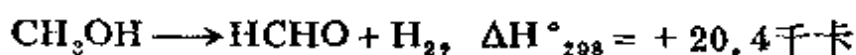
甲醇的合成通常都是与制造合成气厂连续生产的。甲醇的成本在很大程度上取决于合成气的生产费用，故以本厂自制合成气为有利。

如制取甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯、氯甲烷、甲胺类以及用Oxo合成法制醋酸等都是不可缺少的原料。甲醇的另一个潜在的重要用途是生产合成汽油。这个转化过程已经试验成功，得到的产品质量优良，目前因为生产成本较高，如果今后石油的供应紧张，价格上涨，以甲醇为原料的合成路线，将是一条很有发展前途的解决办法。

## (一) 甲 醛

甲醛借甲醇的催化氧化或丙烷-丁烷混合气的非催化氧化制成，但大部分甲醛是依赖甲醇的催化氧化获得的。

对于甲醇氧化的反应机理，尚不一致，因为它的氧化过程及其反应机理与操作条件和催化剂组成有关，但下述两个主要的反应是众所公认的：



同时至少还有 8 个可能的副反应，这些副反应包括甲醇及甲醛的分解、燃烧和甲醛的二次转化等，其反应式表示如下：

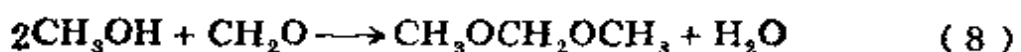
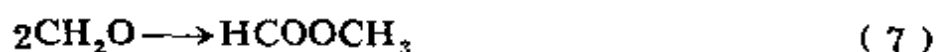
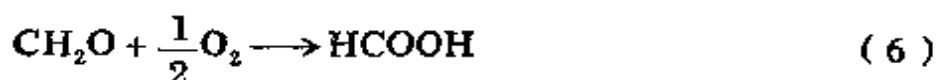
分解：



燃烧：



二次转化：



因此尽可能避免或减少这些副反应就成为决定甲醛产率的关键。通常甲醛的分解速度即上述第(2)个反应的速度,在 $300^{\circ}\text{C}$ 以下是很慢的,随着温度的升高,分解速度增加很快,可见反应温度过高,对甲醛的产率是不利的。

目前生产甲醛常用的催化剂有两类:一类是金属,另一类是金属氧化物。甲醇在金属银网(或银粒)上的空气氧化,是一条较老的路线。反应在 $600^{\circ}\text{C}$ 、常压及过量甲醇的条件下进行。大量甲醇的存在是为了使甲醇与空气的混合气组成超过爆炸极限的上限,即甲醇的含量大于 $36.5\%$ (体)(甲醇-空气的爆炸极限为 $6.7\sim 36.5\%$ (体))。这个方法存在着下面的缺点:(i)银催化剂对甲醇中的杂质特别是铁族金属非常敏感,因此要求选用高质量的甲醇作原料;(ii)银催化剂的使用寿命不长,一般只有2至8个月;(iii)甲醇的转化率不完全;(iv)由于甲醇过量,脱氢过程生成的氢不能完全被氧化,烟道气中常含有 $20\%$ 左右的氢;(v)副反应较强烈,反应产物的成分比较复杂。

为了改进上述的工艺,常用水蒸气代替一部分过量的甲醇,这样既可使甲醇的转化较为完全,同时还可以防止催化剂表面上的炭沉积,以延长催化剂的使用寿命。

金属氧化物的方法是目前生产甲醛的主要路线。图3-3表示的流程是以铁-钼氧化物为催化剂的工艺简图[26, 27]。这个流程的特点是反应温度较低( $400\sim 425^{\circ}\text{C}$ ),甲醇与空气的配比选取爆炸极限的下限以下,即甲醇的含量应低于 $6.7\%$ (体)。催化剂由氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及过量的氧化钼 $\text{MoO}_3$ 组成,其中真正的活性化合物是钼酸铁 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,有时也添加一些氧化铬或氧化钴作促进剂。低温反应有利于减少副反应,同时还因钼催化剂在高温下具有一定挥发性,温度太高将使活性物质升华而失去活性。其次这种催化剂在过量甲醇的存在下也会丧失催化活性而变成惰性物质,所以甲醇的配比只能选择爆炸极限的下限。配制催化剂时 $\text{MoO}_3$ 必须过量,以防止形成含钼不足的钼酸铁。在缺钼的催化剂下生产,则将有相当数量的氧化钼被损

失掉，并以“钼兰”的形式沉积在催化床的底部，同时急剧降低催化剂的活性和选择性，高活性的催化剂须具有下列的特征：

比表面： $10\text{米}^2/\text{克}$

破裂强度： $70\text{公斤}/\text{厘米}^2$

催化剂圆柱体尺寸：高，3毫米；直径，3.8毫米

密度： $1.8 \pm 0.1\text{克}/\text{厘米}^3$

装填在16毫米反应管中的密度： $1.05 \pm 0.05\text{克}/\text{厘米}^3$

使用寿命：1年以上

由于这个方法是在空气过量的情况下进行的，因此甲醇的单程转化率几乎达到完全，而且副反应很少，产物组成比较单纯，可以直接加水吸收甲醛以得成品而不必蒸馏。典型的操作条件为：

温度： $400 \sim 425^\circ\text{C}$

压力：常压

催化剂： $\text{MoO}_3 + \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

甲醇-空气配比：甲醇含量 $<6.7\%$ (体)

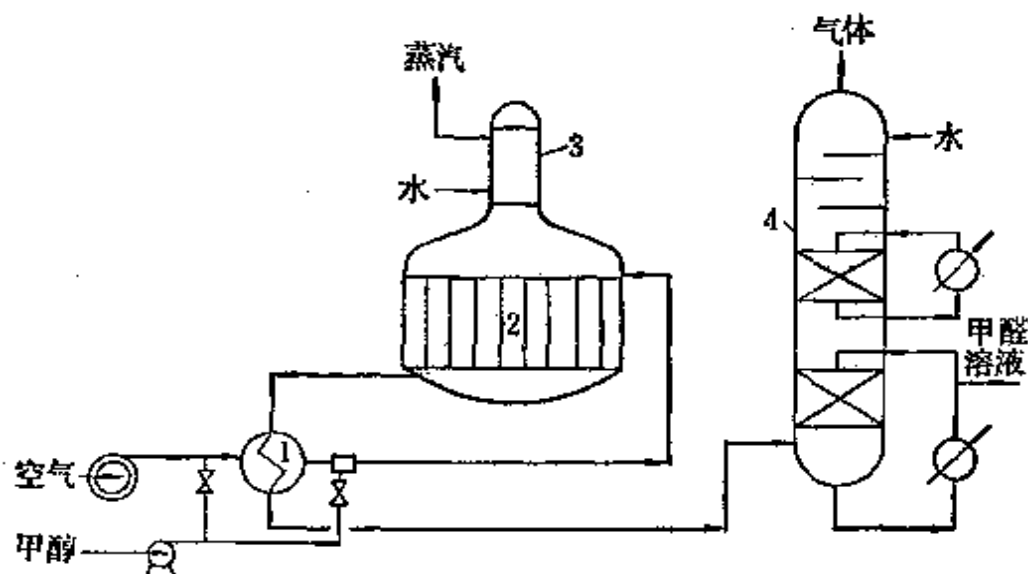


图3-3 甲醇用铁-钼氧化物催化剂氧化成甲醛的工艺流程

1—换热器；2—反应器；3—锅炉；4—吸收塔



产率(转化率): 98%

过量空气用鼓风机送至管式反应器,管内装填催化剂,管外有沸腾的传热介质流动。空气在进入反应器之前,先与部分甲醇蒸气混合,经换热器借热反应气体预热,再与剩余的甲醇混合,并一同送至反应器中。空气-甲醇混合气自上而下首先进入反应管上部的加热区,然后流至管下部的反应区发生近乎完全的氧化,反应管间有传热液体流动。氧化过程中产生的反应热,分别用于原料气的预热和反应区中产物的加热,其余的热量则被传热介质所吸收,用以产生稍过热的水蒸气。从反应器出来的热气体,经与原料气换热后,送至三段结构的吸收塔,控制流量的水从吸收塔的顶部进入,逐段吸收气体中的甲醛。下面两段的吸收液,不断经过冷却器进行冷却,以除去产生的吸收热,使吸收效率更为完善,最后达到所需浓度的甲醛水溶液。

纯甲醛在常温下是气体,沸点 $-19^{\circ}\text{C}$ ,性质不稳定,很容易聚合成聚氧化甲烷 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,因此大多制成含甲醛37%及甲醇6~13%的水溶液供应市场,商品名福尔马林,其中甲醇的存在是为了阻止甲醛的聚合,并防止不溶性聚合物的沉淀。

甲醛也常以聚氧化甲烷二醇类, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ,不溶性固体混合物的形式提供使用,式中 $n$ 等于8至100。这种固体二醇类可用甲醛水溶液借真空蒸馏及浓缩而制成,其中有效甲醛的含量达93~99%。另外一种固体商品是甲醛的环状三聚体,称为三氧杂环己烷 $(\text{CH}_2\text{O})_3$ 或三聚甲醛。它在 $61\sim 62^{\circ}\text{C}$ 时熔化,沸点 $115^{\circ}\text{C}$ ,汽化后立即转变成甲醛单体。

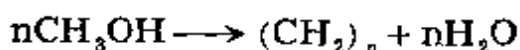
甲醛工业上用于生产脲醛树脂和脲醛胶。脲醛胶有很强的粘结性能,用以制造纸板和胶合木板。由这种胶料制成的胶合板,其强度可与木板本身相比,而且美观大方,是解决木材不足的一条重要途径。在生产酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂方面,甲醛的用量也很大。甲醛还能自聚合生成聚甲醛,这是一种很重要的工程塑料,在戊烷或己烷溶剂中借阴离子型催化剂的作用进行溶液聚合而制成。光气,砷化氢及季铵盐可作为这

种聚合反应的催化剂。聚合反应进行得很快，因此操作条件必须严格控制，得到的产物英商品名德尔林 (Delrin) [28]，是一种—O—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—型的热塑性直链聚合物，每个分子中的—O—CH<sub>2</sub>—链节数可达1000以上。由于没有支链存在，形成的聚合物质地致密，强度大而有弹性，曝露在热湿空气中尺寸稳定，除强酸和强碱外，对各种化学试剂及溶剂耐腐蚀性能好，因此常用来代替金属材料，制造油管、气管和各种工业零件。另外一种商品名塞尔康 (Celcon) 的塑料是三氧杂环己烷与2~5%氧化乙烯形成的共聚体，在50~90°C温度下用三氟化硼作催化剂，产率可达95% [32]。这是一种高度结晶的材料，在工业上用途也很广。

甲醛在合成工业中的其它重要应用包括：(i) 与氨反应生成六亚甲基四胺 (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>；(ii) 与乙醛缩合生成季戊四醇 C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>；(iii) 与一氧化碳和水蒸汽作用生成乙醇酸 HOCH<sub>2</sub>COOH；(iv) 与烯烃及氯烯烃缩合生成醇类、二醇类及酸类；(v) 吡啶的合成。

## (二) 合成汽油

甲醇在260~410°C及21大气压的条件下，用选择性沸石作催化剂能制得质量优良的合成汽油 [33]。

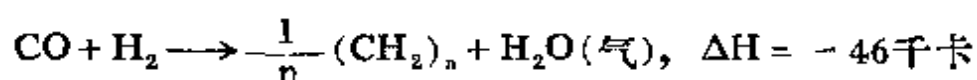


在得到的产物中，含有36.9%的液态烃，其中汽油的含量达78.9%，其余为C<sub>4</sub>及低于C<sub>4</sub>的轻馏分。汽油的辛烷值为90至100，质量非常优良。由于合成气可以从煤来生产，如石油或天然气的来源枯竭，可以用煤生产汽油。总之一切含有碳和氢的物质都能转变为合成气以制取甲醇得到汽油，但产率还不够理想，生产成本也比较高。

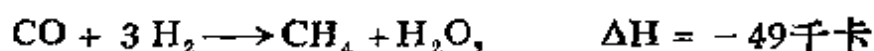
## 三、费-托氏合成烃

费-托氏反应 (Fischer-Tropsch Reaction) 是合成气经催

化缩合生成高级烃类的一种转化过程，它的主要反应为：



得到的烃类是烷烃和烯烃的混合物。它们的比例及反应的条件是与合成气中CO与H<sub>2</sub>的配比有关。除了主反应外，还发生两个副反应：



其中CO<sub>2</sub>的形成意味着是CO的损失，可借助于选择适当的催化剂而防止。甲烷的生成也是一个损失，而且是不能避免的。只能仔细选定反应的条件使之减至最低的限度。

费-托法成功操作的两个关键因素是正确控制反应温度和提供活性大、使用寿命长的催化剂。所用的催化剂多是第8族的金属，例如钴或铁。

反应可在常压或中压（约10大气压）下进行。在常压的反应中，合成气自上而下通过反应器，产品从底部取出。反应温度一般为180~200°C，反应热用来产生水管中的蒸汽，其温度借蒸汽鼓的压力加以控制。

在中压的过程中，经常采用多管式的反应器，管内充催化剂，管外走冷却介质（水）。采用与常压法相同的钴催化剂。温

表3-3 费-托法产物的平均组成

产 品	常 压		中 压	
	占总重量的 %	馏分中的烯烃 含量，%	占总重量的 %	馏分中的烯烃 含量，%
C <sub>2</sub> 及C <sub>4</sub>	14	43	10	40
汽油，30~165°C	47	37	26	24
中油，165~230°C	17	18	24	9
重油，230~320°C	11	8	13	—
软蜡，320~460°C	8	—	17	—
硬蜡，>460°C	3	—	10	—

度极限、产率、生产能力以及产品的性质等也基本上与常压法类似。

表 3-3 给出了所得各种馏分的平均组成：

费-托氏反应的一个突出的特征是得到的烃类，无论是烷烃还是烯烃，几乎都是直链烃，支链烃是很少的。这种直链的结构在化学合成中很有价值，因为异构物较少，组成比较单纯，有可能从中分离出高分子量的单一化合物或是只含几种组成类似的混合物。

## § 7 炭黑的制取

甲烷氧化的另一个应用是生产炭黑。制取炭黑的方法主要有三种，即槽法、炉法和热解法。槽法制炭黑收率低（5～6%），但质量较高，耐磨性能好，为轮胎工业所必需。炉法炭黑的收率较高（25～30%），但质量不如槽法炭黑只可制成半补强炭黑、高定伸炭黑等，用于轮胎工业及填料。热解法收率最高，可达40至60%，质量也好，但技术要求高。

由于用天然气（甲烷）为原料制取炭黑的收率很低，现在世界各国的发展方向都改用富含芳烃的液体石油馏分作原料，借热解法进行生产，炭黑市场已逐渐被这种油基产品所控制。图 3-3 表示以液烃油为原料借热解法生产炭黑的工艺流程图<sup>[34]</sup>。气体或液体燃料与过量空气通入反应器内完全燃烧，然后将预热过的液烃油通过雾化器喷入高热的燃烧气发生热分解。燃烧和热解过程是在一个特殊设计并用耐火材料衬里的反应器中进行的。所需的空气借离心鼓风机提供，并在这去使用以前、经换热器先行预热。反应器内部的温度自1300°C至1700°C，根据炭黑的品级要求加以确定。

在反应气即将离开反应器之前，含有炭粒的热气体用直接喷淋水急冷至550°C，经空气预热器、油预热器至旋风凝集器，然后进入用特殊涂层处理过的玻璃纤维袋滤器，滤去几乎所有

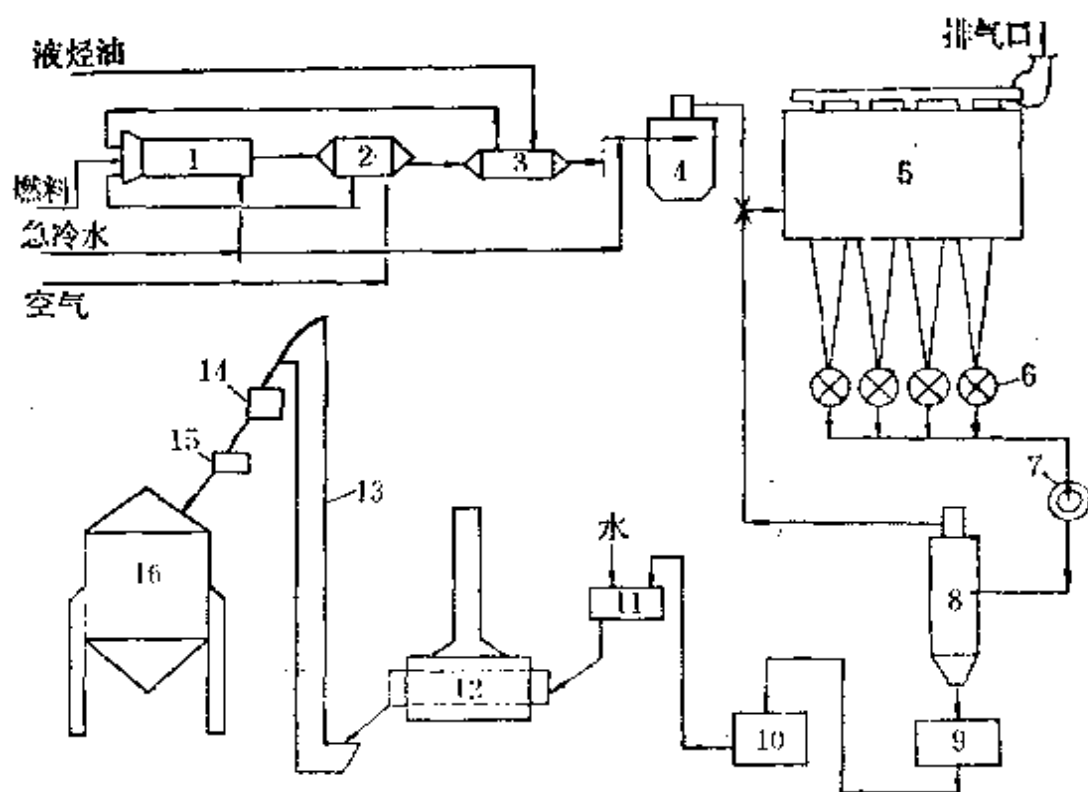


图3-4 用液烃油借热解法生产炭黑的工艺流程图

1—反应器；2—空气预热器；3—油预热器；4—旋风凝集器；5—袋  
滤器；6—锁气室；7—鼓风机；8—旋风分离器；9—粉磨机；10—平  
衡罐；11—制粒机；12—干燥器；13—斗式提升机；14—磁力分离器；  
15—筛选机；16—贮槽

悬浮的固体，出来的气体含有大约50%的水蒸气和35%的氮，其余的15%由 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2$ 组成，并包含少量的 $\text{CH}_4$ （甲烷）和 $\text{C}_2\text{H}_2$ （乙炔）。

得到的炭黑借气动送至旋风分离器，然后通过一个高速粉磨机破碎可能存在的少量硬粒。粉碎过的炭黑再送至制粒系统，在这里加水混和，并置于螺杆搅合机中充分搅拌形成微小的圆粒。制成的粒子含有35~50%的水，在间接加热的旋转干燥器中除去水分后，借斗式提升机输送到贮槽内保存。炭黑的收率依产品的质量要求和原料油的芳烃含量而有所不同，一般约为原料碳重的40%至60%。

这个方法的优点之一是没有污染问题存在，因为在生产过

程中根本沒有污水排出，而對於空氣的污染，只要稍加注意，也不難符合政府所規定的要求。

### 参 考 文 献

- (1) Sampson, Symposium on Oxidation in Organic Chemistry, Manchester College of Science and Technology, March(1965).
- (2) Chem. Eng. progress, 47, 134(1951).
- (3) Ger. Offen. 1,903,617 (1969).
- (4) U.S. Patent 3,818,067 June 18, (1974); 3,848,474 Nov. 5, (1974).
- (5) Chem. Eng., 83(3), 57(1975).
- (6) Kinet. Katal. (Eng. Transl.) 11, 652(1970).
- (7) Agasiev et. al., Azerb Khim. h. 5, 128(1969).
- (8) A.M. Brounstein, Trends in Petrochem. Technology, Petroleum Publishing CO., Tulsa Okla, 1976, p. 259.
- (9) Hyd. Proc., 56(7), 191(1977).
- (10) Dumas and Balani, Oxidation of Petro Chemicals, Chem. 4 Tech., John Wiley & Sons, New York (1974).
- (11) Hydrocarbon processing, 55(6), 105~106(1976).
- (12) ibid 55(11), 247~52(1976).
- (13) ibid 53(11), 103~113(1974).
- (14) Hyd. proc. 1975 Petrochemical Handbook, 54(11), 102(1975).
- (15) Marer and Hussain, Second Arab Conference on Petrochemicals, Abu Dhabi, United Arab Emirates, Paper No. 21(P-3), March 15~23, (1976).
- (16) Hydrocarbon processing, 57(1), 145(1978).

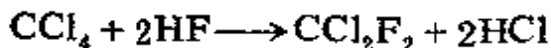
- [17] *ibid*, 1973 *Petrochem. Handbook*, 52 (11), 137 (1973).
- [18] *ibid*, 55( 5 ), 149(1976); 55( 7 ), 67(1976).
- [19] *Chem. Week*, May 1964, p.28.
- [20] *Chem. Trade J.*, March 1965, p.367.
- [21] *Chem. Week*, Feb.1963, p.41.
- [22] *Hyd. proc.* 1975 *petrochem. Handbook*, 54(11), 162 (1975).
- [23] *The Oil and gas J.*, March 17, 1975 p.p. 112, 114, 118.
- [24] *ibid* March 12, 1973, p.85.
- [25] *Hyd. proc.* 55(11), 122~124(1976).
- [26] *Hyd. proc.* 52( 9 ), 179~184(1973).
- [27] *ibid*, 1975 *Petrochem, Handbook*, 54 (11), 149 (1975).
- [28] *Chem Eng. News* April 2, 1962, p.26.
- [29] *Chem Week* April 7, 1962, p.20.
- [30] *The Oil & gas J.*, Nov.22, 1976, p.p.140~142.
- [31] *Hyd. proc.*, 1977 *Petrochem. Handbook*, 56(11), 138(1977).

## 第四章 烷烃的氯代反应

### § 1 概述

在天然气及炼厂气的烃类化学加工中，氯代反应占着一个重要的地位。氯代产品在工业、农业及日常生活中用途很广，还作为各种有机合成的中间体，已成为石油化学工业中的主要产品之一。

烷烃的卤代反应只有氯代反应在工业生产中是重要的。氟代物或溴代物，除了几种特殊产品以外，一般多由氯代物间接生成。例如氟里昂-12 (Freon-12),  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ，就是借助于四氯化碳与氟化氢的作用制得的。



氯代烷烃可由两种主要的反应获得：即烷烃的氯代反应，和不饱和烃的氯化氢加成反应。由于自然界中烷烃比不饱和烃的来源多，因而研究烷烃的直接利用，就显得更有实际意义了。

烃类卤代反应特别是烷烃氯代反应的研究，曾在有机物中原子相互影响的理论方面和建立链锁反应的概念方面起到重要的作用；链锁反应学说目前已成为研究许多复杂化学转变的有力工具。

烷烃的氯代反应涉及到热氯代、催化氯代及光氯代等方面的研究。热氯代是加热使发生取代反应；催化氯代是热取代反应，经加入催化剂后使反应朝着特定的方向进行；光氯代则是借光照促使取代反应。在工业生产中，热氯代和催化氯代是比较常用的方法。光氯代反应可以在较低的温度下进行，不会生



成不饱和的产物，也不会产生炭和焦油，而且反应初期没有诱导期，用作制取氯代物的方法是相当理想的。缺点是设备的投资比较大，难以保证光效应的均匀分布。

氯代反应可在气相、液相中进行。气相反应的速度只有在高于250°C的温度下才比较明显；要使气相反应获得满意的结果，必须使石油气与氯得到有效的混和，因为即使是暂时的高温也会导致烷烃的热解，而氯气局部浓度的过大，则使发生的反应复杂化。一般是将氯以大于火焰传播的速度经喷嘴射入烃气流中去的。改善办法是使氯沿着气体流动的方向通过一系列的喷嘴送入气流中，这样能够得到更有效的混和。另外应该注意的是原料气的配比和反应热的处理。原料气的配比可根据氯代深度的要求来确定。工业上大多是制取一氯衍生物，因此氯代总是在过量烷烃的存在下进行；在反应过程中尽可能抑制多氯化物的生成，并使加入的氯完全消耗掉，以免处理游离氯。不过当用过量的烷烃进行反应时，又遇到从大量的烷烃中分离出氯代物，以及在烷烃的回收和循环中如何使热损失达到最低限度等问题。在压力下进行反应可以在很大程度上简化了上述这些问题，另外高压操作还可提高设备生产能力。

赫斯(Hass)等曾归纳出烷烃氯代的十条定则〔1〕。这些定则对大多数的氯代反应都能适用，并可推断出各种可能生成的异构物，估算出各种异构物的比例，在氯代有机工业中有十分重要的意义。

定则一：在光氯代及热氯代的过程中，如果反应温度和催化剂的条件能够避免热解的话，碳结构的重排是不会发生的。

定则二：在低温及中温下，氢原子被取代的速度具有下列的次序即：伯碳氢原子<仲碳氢原子<叔碳氢原子，而与烷烃分子的大小无关。例如，丙烷、异丁烷、戊烷、异戊烷在300°C时的气相氯代中，氢原子被取代的速度比是，伯氢：仲氢：叔氢=1：3.25：4.43。根据兰契克(Lanchec)后来的工作表明，这条定则对于C<sub>6</sub>以上的烷烃，并不完全适用〔2〕。

定则三：在较高温度时，氢原子在气相及液相中的氯代速度逐渐趋于相等。

定则四：各种氢原子在液相中得到的相对取代速度，在气相中只有在高温下才能达到。有一些证据表明，正烷烃的低温液相氯代，氯原子首先向链端附近的亚甲基攻击。

定则五：水蒸气，催化剂及光照射并不会显著影响取代的比例。

定则六：过高的温度或过长的反应时间将使一氯代物发生热解。各种一氯代物对热解的稳定性，其次序为伯碳氯代物 > 仲碳 > 叔碳。

定则七：在恒定的氯代条件下，一氯代物对多氯代物的重量比取决于烷烃对氯的分子比。即：

$$X = KY$$

式中 X——一氯代物对多氯代物的重量比；

Y——烃对氯的分子比；

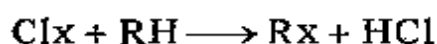
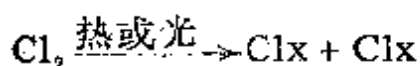
K——一个与特定的烃及反应条件有关的常数。

定则八：二氯代物可借两种不同的反应历程制得：(i) 将一氯代物脱去一分子的HCl后进行氯的加成；(ii) 继续进行氯代反应。缓慢的热氯代有利于第一种反应历程；快速的液相或气相单程氯代有利于第二种反应历程，并抑制了第一种历程的发生。

定则九：在气相氯代反应中，已有氯原子的碳，它的反应速度常比预期的速度要小一些。

定则十：在气相氯代中，加大压力能提高伯碳取代的相对速度。

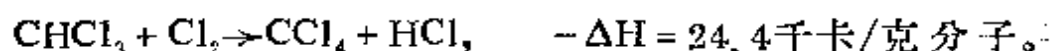
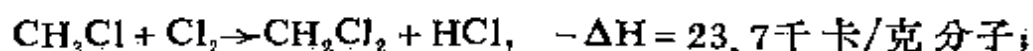
关于氯代的反应历程，一般都认为是自由基机理。氯分子借助于热或光的作用产生氯自由基，然后与烷烃分子反应形成烷基自由基及氯化氢。烷基自由基再与氯分子作用而生成氯代物，并同时产生一个新的氯自由基。于是重复上述的过程而发生链锁反应。



这个机理由于下列的事实而得到有力的支持，即水、光、催化剂等都不会改变取代物的比例，以及氧能抑制或阻止氯代作用。

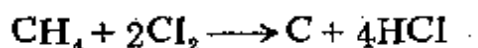
## § 2 甲烷的热氯代反应

在烷烃中甲烷是最难氯代的，不过温度足够高时，反应也能正常进行。氯沿着气流的方向送入；氯的流量应该使在反应过程中，甲烷或部分氯代的甲烷始终存在着过量的状态。但即使这样产物仍然是氯代的混合物。因为甲烷的氯代具有连续反应的特性，即甲烷的氯代速度与氯甲烷继续氯代的速度基本相同。从甲烷氯代反应的热效应也可以看到，每个阶段的热效应几乎是相等的。



因此，小心控制氯的流量和温度是可以改变各种氯代物的比例。例如，氯代反应在下述的条件下反应时，各种氯代物的产率的分配<sup>[3]</sup>：温度350~370°C；压力大气压；甲烷与氯的分子比1.7:1.0；甲烷的转化率75%；氯的转化率95%；各种氯代物的分配： $\text{CH}_3\text{Cl}$  58.7%， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  29.3%， $\text{CHCl}_3$  9.7%， $\text{CCl}_4$  2.3%。

要想提高氯甲烷的收率，甲烷对氯的分子比就必须增加，反应温度也需要升高。在所有的情况下，都应特别注意防止局部氯浓度的过量，否则可能发生爆炸性的炭黑反应；



氯与甲烷的不同配比对各种氯代物产率的影响表示在图4-1中。

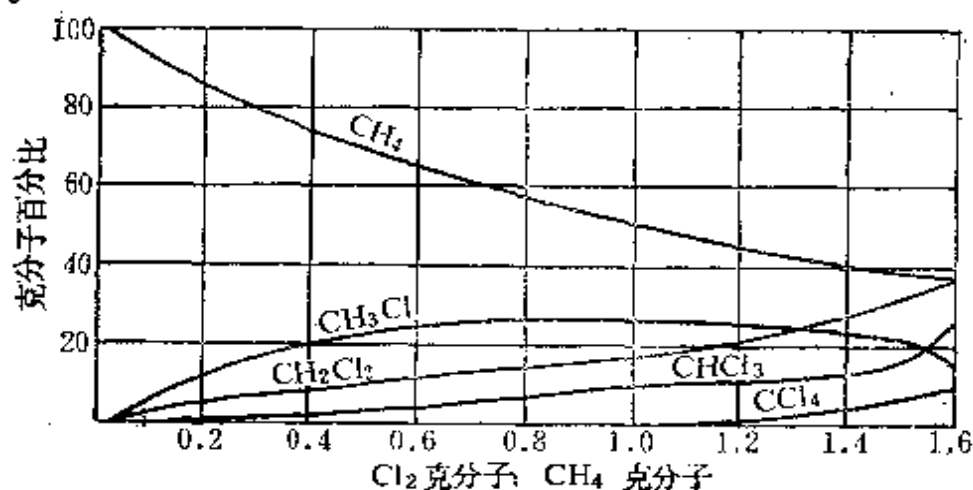


图4-1 甲烷的氯代反应

按照所需产物的要求，甲烷的氯代可以用不同的方式进行。一个典型的例子是在350~400°C温度下采用热氯代的方法，配料比为： $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 0.6 : 1$ 得到的各种氯代物的分子百分比：氯甲烷60%，二氯甲烷30%，三氯甲烷（氯仿）7.5%及四氯化碳2.5%。在氯代反应中，氯几乎完全消耗掉，甲烷的转化率约为65%。

氯代物在一个吸收器中进行分离，用三氯甲烷及四氯化碳的冷却混合液作吸收剂。从吸收器出来的气体用稀盐酸淋洗，除去其中的HCl，余留的甲烷再经苛性钠液洗涤并用硫酸干燥后返回反应器循环使用。稀盐酸洗液吸收HCl后成为32%的浓酸送至贮槽供作它用。

吸收器的底部产物送至汽提塔，在这里从塔顶引出轻组分。所得物料洗去HCl及Cl<sub>2</sub>后，进入两塔串连的精馏系统中，顺次分离出氯甲烷和二氯甲烷。塔底釜液与汽提塔底部物料混合，一同送至用光活化液相操作的二次氯化器进一步氯化。反应在常温下进行，并借冷却蛇管排除反应产生的热。未转化的二氯甲烷在一个中间塔内回收后循环反应，三氯甲烷（氯仿）则在另一个分馏塔中作为纯产品分离出来。塔底馏分可继续进行

三次氯化，使残余的氯仿完全转变成四氯化碳。反应条件与二次氯化类似。这个过程能使甲烷的总转化率达到85~90%。

如果过程的主要目的是为了生产氯甲烷，那么甲烷对氯的分子比就必须提高到10:1，并用载在浮石上的部分还原氯化铜作催化剂。混合气在450°C的氯化炉中反应，接触时间1~20秒钟。出来的反应气通过一个水洗塔除去其中的HCl，然后在压力下导入一系列水冷却及冷冻剂冷却的冷凝器，使氯甲烷冷凝出来，未冷凝的甲烷回收循环使用。这个方法可使大约80%的氯转变成氯甲烷〔4〕。

制取氯甲烷的另一条路线是使甲醇与氯化氢(气相)或盐酸(液相)作用而生成。反应条件如下：

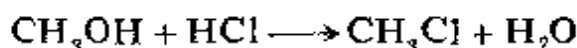
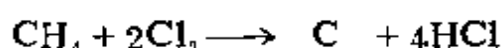
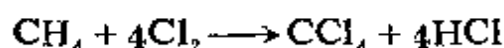


表4-1 甲醇与氯化氢制取氯甲烷反应条件

	气 相	液 相
温 度	340~350°C	190~150°C
压 力	常 压	
催 化 剂	灼烧氧化铝凝胶， 载在浮石上的ZnCl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 或活性炭	ZnCl <sub>2</sub>
产 率	95%	80%

孟特卡梯尼法(Montecatini process)〔5〕主要是用来生产甲烷的多氯代物，其原理与低氯代物的方法相类似，并可用一次或二次氯化循环操作。应该特别强调的是进入反应器中的氯必须加以稀释，以免发生爆炸的危险。在单循环的氯代中，利用循环的甲烷已足以达到稀释的目的，但在两次循环操作中，就必须加入惰性稀释剂(一般用氮，N<sub>2</sub>)。这个方法的转化率很高，曾经得到过95%的产率，它是在320~430°C的温度内用单循环热氯代法取得的〔6〕。产物的种类依配料比的改变而有所不同：当氯对甲烷的比例为2:1时，主要产物为氯甲烷、二氯甲烷和氯仿；而当Cl<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=2~4:1时，则主要生成氯仿和四氯化碳。

适当改变这种方法可以专门用于生产氯仿和四氯化碳，这就是把氯甲烷和二氯甲烷循环反应，或者使它们进行二次氯化。反应过程可以用热氯代法或光氯代法，根据具体条件来确定。需要指出的是，甲烷的完全氯代是一个强烈的放热反应，必须加以严密的控制，以防发生炭黑反应。



主要生产四氯化碳的工厂已经建立起来，生产情况良好，而且产率很高。以氯为基准的产率达97%，而以甲烷为基准的产率则达93%。

各种甲烷氯代物的工业用途：氯甲烷主要用作有机合成的中间体，需要量逐年增长。美国主要的应用有以下几个方面：

硅酮树脂	60%
四甲基铅	14%
溶 剂	12%
甲基纤维	7 %
其 它	7 %

四甲基铅作为丁基橡胶催化剂的溶剂则是一个新的发展，有取代四乙基铅之势。

二氯甲烷的主要用途是作为溶剂，常用在空气溶胶的配方中作为溶剂及稀释剂，在纤维的乙酰化反应中则用作热控制剂。二氯甲烷各种工业应用的分配大致如下：

除漆剂	50%
脱脂溶剂	15%
空气溶胶推进剂	13%
塑料加工剂	15%
其 它	7 %

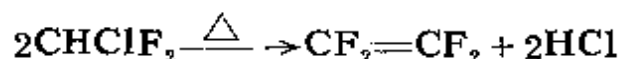
以前三氯甲烷(氯仿)多用还原四氯化碳，或漂白粉与丙酮或乙醇的作用制成，但现用甲烷直接氯化的路线，并以每年8~10%的速度稳步增长。它的工业用途几乎有一半以上的是用来

生产碳氟化合物氟里昂-22 ( $\text{F}_{22}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ) 的。



F-22

F-22可用作冷冻剂及气溶胶推进剂。F-22也多用来生产四氟乙烯



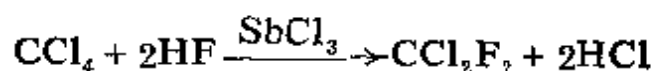
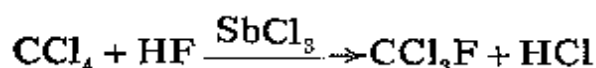
四氟乙烯

由四氟乙烯单体制成的高聚物(聚四氟乙烯)具有极好的耐热性和耐化学性。它的熔点为 $320\sim 327^\circ\text{C}$ ，比聚乙烯高 $200^\circ\text{C}$ ，是所有晶型聚合物中熔点较高的一种。这种聚合物直至达到相转变温度( $327^\circ\text{C}$ )以前仍能保持足够的强度、硬度和刚度。它的耐热性强，在 $300^\circ\text{C}$ 温度下加热一个月，强度仅仅降低 $10\sim 15\%$ ，温度高于 $400^\circ\text{C}$ 则分解。聚四氟乙烯具有化学惰性，各种酸类包括王水、氟氢酸、浓硝酸等对它都不起作用；碱类、盐类、卤素等对它也没有任何腐蚀现象，只有碱金属在 $200^\circ\text{C}$ 时可能会引起聚合物的分解，因而是一种非常理想的耐腐蚀材料。聚四氟乙烯还具有优良的电绝缘性，较好的耐磨性，摩擦系数小，有自润作用等特点，因此在工业中应用极广。

氟仿的主要用途及其百分比大致如下：

冷冻剂及推进剂	60%
合成树脂(氟塑料)	28%
其 它	12%

四氯化碳的产量在四种甲烷的氯代烷中是最多的。四氯化碳最早多用作溶剂和灭火剂，近年来已逐渐转到氟氯甲烷的生产上来，大量供作F-11( $\text{CCl}_3\text{F}$ )及F-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )的原料。



这些氟氯化物具有无味、无臭、无毒、不燃、无腐蚀性、

易于冷凝和汽化等特性，用于空气调节和冷冻的设备中，比氨和二氧化硫都要优越得多，是一类相当理想的冷冻剂。在国外也大量用来生产化妆品和香料水。

### § 3 乙烷的热氯代反应

在与甲烷氯代反应类似的条件下，即过量的乙烷及  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$  的温度范围内与氯进行反应生成氯乙烷。但乙烷的氯代与甲烷有所不同是较少发生连续取代，即有利于形成一氯代物。氯乙烷进一步的氯代速度，只有乙烷氯代速度的四分之一；同时得到的二氯代物是1,1-二氯乙烷(也称偏二氯乙烷)而不是1,2-二氯乙烷。

乙烷与乙烯的混合物在气相中与氯作用，能使乙烷氯代生成氯乙烷而不会发生乙烯的加成。这个发现曾被利用以炼油气中分离出的乙烷-乙烯馏分(不含丙烯)为原料来制取氯乙烷。将氯、乙烷和含有乙烷及乙烯的循环气一同进入氯代反应器，在大约  $400^{\circ}\text{C}$  时进行绝热操作。反应过程中有少量二氯乙烷形成，在操作条件下，失去一分子  $\text{HCl}$  而得氯乙烯。因此在这个反应中生成的  $\text{HCl}$  要比用纯乙烷时生成的  $\text{HCl}$  稍多一些。得到的混合气送入冷却器，这时氯乙烷及较重的产物就被冷凝下来，而惰性气体、 $\text{HCl}$  未变化的乙烷及乙烯和少量的氯乙烷蒸气从冷却器顶部出来后，混加一些新鲜乙烯，经压缩、预热送至乙烯加成反应器，使乙烯与氯化氢通过催化剂进行气相加成，以便得到更多的氯乙烷。在这个反应器中，大约有  $50\sim 80\%$  的乙烯与氯化氢发生结合。过程是在恒温下进行的，反应热借循环冷却油将其除去。冷却时氯乙烷被冷凝，而乙烷、未作用的乙烯及一些氯化氢循环送回第一个反应器。此处需要放出一部分废气，以便防止惰性物质的积累。它的工艺流程表示在图4-2中。该过程的一个特点是沒有副产品  $\text{HCl}$ ， $\text{HCl}$  常是一个使人感到麻烦的问题。反应能使  $90\%$  的乙烷和乙烯转化成氯



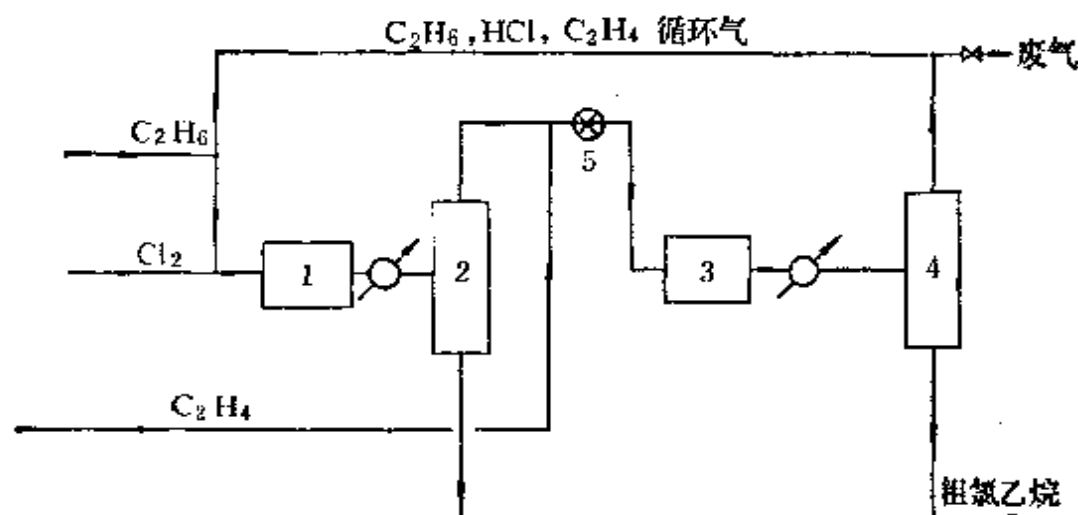


图4-2 从乙烷-乙烯混合气制氯乙烷简图

1—氯代反应器；2—粗氯乙烷冷凝塔-1；3—乙烯加成反应器；4—粗氯乙烷冷凝塔-2；5—压缩机

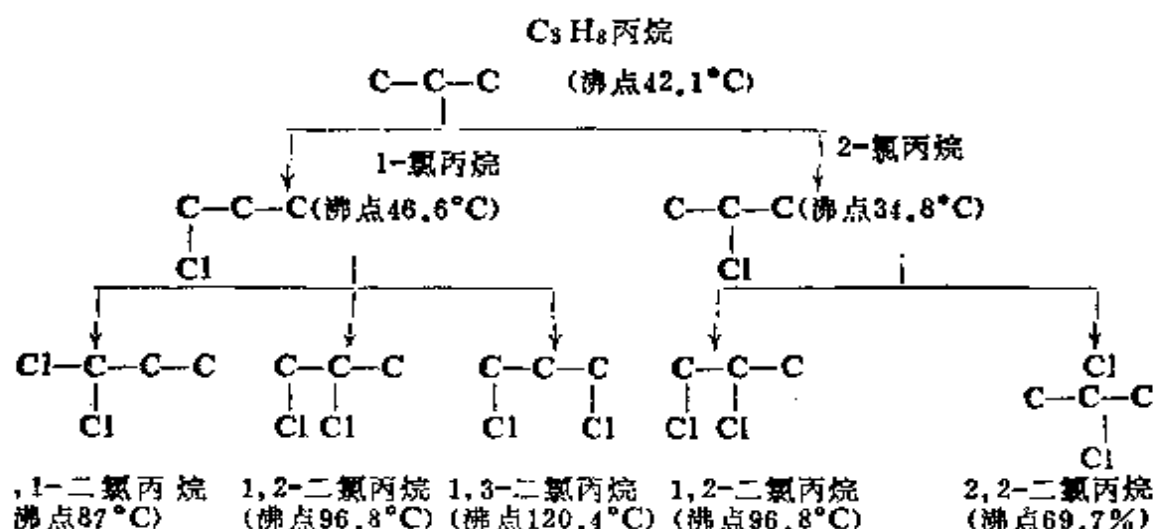
乙烷，以氯为基准的产率可达95%。

## § 4 丙烷的热氯代反应

丙烷的氯代反应曾由赫斯等进行了详细的研究，并对氯代定则的应用是很好的说明。根据这个定则，伯氢、仲氢、叔氢原子在300°C时氯代的相对速度为1.00 : 3.25 : 4.43。取2克分子的丙烷与1克分子的氯在300°C温度下进行充分的氯代，使加入的氯几乎完全被用掉，此时得到的一氯代物中含有47.6%的1-氯丙烷和52.4%的2-氯丙烷。如果根据定则的数据加以计算，已知丙烷分子中有6个伯氢原子和2个仲氢原子，因此1-氯丙烷与2-氯丙烷的比例应是  $6 \times 1.00 : 2 \times 3.25 = 6 : 6.5$ ，把它们换算成百分比为  $6 / (6 + 6.5) \times 100\% = 48\%$  和  $6.5 / (6 + 6.5) \times 100\% = 52\%$ ，与上述的结果非常吻合。在实际反应中，丙烷的氯代会有少量的多氯代物生成，但1-氯对2-氯丙烷的比例并不因此而有所变化。

1-氯及2-氯丙烷的进一步氯代，将得到1,1-、1,2-、1,3-及

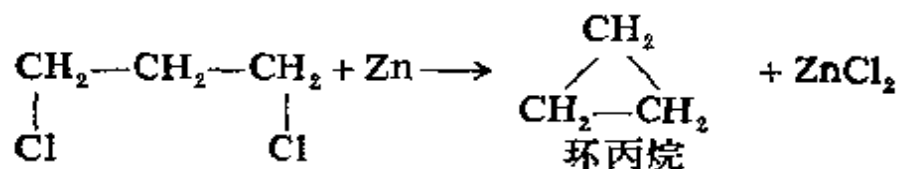
2,2-等二氯丙烷的混合物，其反应过程表示如下：



各种二氯代物中以1,3-二氯丙烷较为重要，它是生产麻醉剂环丙烷的中间体。以前这种麻醉剂是从甘油工厂得到的1,3-丙二醇， $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，制成的，现已采用上述的氯代路线了。

从上列沸点可见，1,3-二氯丙烷的沸点( $120.4^\circ\text{C}$ )比其它异构物的高得多，容易地用分馏法分离出来；在1,3-二氯丙烷中也可能含有一些1,2,2-三氯丙烷(沸点 $122^\circ\text{C}$ )，不过这种杂质对1,3-二氯丙烷的环构化没有影响，因为它不会发生环构化作用，可在以后的反应中除去。

1,3-二氯丙烷转变为环丙烷的过程是在酒精水溶液中与稍过量的锌、碳酸钠、乙酰胺和催化量的碘化钠一起回流加热的方法来实现的。加入碱性物质的目的是为了防止形成碘化锌，它对反应没有催化作用。



在反应过程中，所有1,2,2-三氯丙烷都转变成2-氯丙烯， $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ，沸点 $22.5^\circ\text{C}$ ，而环丙烷的沸点则为 $-32.9^\circ\text{C}$ ，因此能容易地从环丙烷中除尽这种杂质。生产1,3-二氯丙烷的工

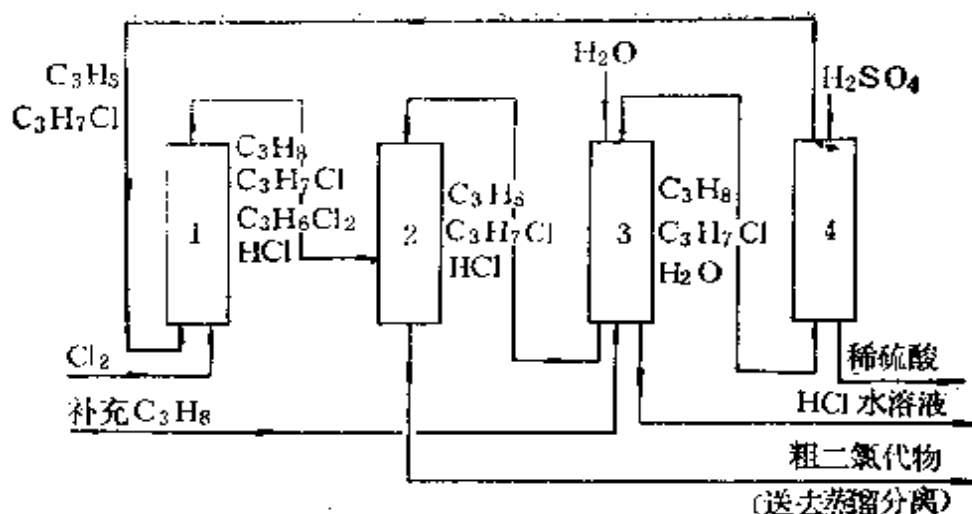


图4-3 丙烷的氯代流程示意图

1—氯代反应器；2—冷凝塔；3—水洗塔；4—硫酸干燥塔

艺流程示于图4-3中。

丙烷及一氯丙烷的混合气与氯以10:1的分子比在400°C温度下进行氯代反应。这时丙烷就转变成一氯代物及少量二氯代物，而一氯丙烷还进一步转变为二氯代物及少量三氯代物。将二氯代物及沸点更高的组分完全冷凝下来，氯化氢用水洗去，一氯代物及未作用的丙烷与补充的新鲜丙烷混合，并经硫酸干燥后，循环回到氯代反应器。

这个方法得到1,3-二氯丙烷的产率较低，但生产过程简单，仍不失为一条经济的路线。要提高它的产率可在进行一氯代反应后把不能生成1,3-二氯丙烷的二氯代物分离出去，但在实际生产中不值得这样做，因为其它的二氯代物，也有一定的工业用途。

## § 5 丁烷的热氯代反应

正丁烷在300°C时的氯代可以得到1-及2-氯丁烷和少量副产物1,2-及1,3-二氯丁烷。在反应过程中，不会发生碳架结构的破坏。人们曾对正丁烷及一氯丁烷的氯代反应发生兴趣，因

为可能生产丁二烯及2-氯丁二烯，但现在已逐渐被更经济合理的方法所代替了。

异丁烷也在300°C左右进行氯代，配料比为异丁烷：氯 = 2~8 : 1，如采用5 : 1的比例，根据赫斯定则，可以计算出含有67%的异丁基氯和33%的特丁基氯，与实际得到的结果相当符合。此外也生成大约6%的多氯代物。

托普切夫 (Топичев) 等曾对丙烷及丁烷的氯代反应进行了系统的研究<sup>[8]</sup>。他们还研究了氯丙烷及氯丁烷在水解、氨解、烃化、分解及异构化中的转化，这些结果对于了解烷烃氯代的动力学规律以及实现工业化的生产，都具有十分重要的意义，下面介绍一些他们的研究成果。

丙烷和丁烷的氯代过程在一个连续式的设备中进行。为了便于实验结果的相互对比，用一根空管和一根充有惰性物质的同样管子作为反应器。氯的利用率以出口气中的氯含量来决定；未反应的氯用20%碘化钾溶液吸收，析出的游离碘再用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

在实际的氯代反应中，氯的利用率有着决定性的意义，因为只有当所有的氯完全被用掉的条件下进行反应才是合理的。游离氯的存在将使以后的处理复杂化，同时也会引起反应设备的腐蚀。

氯的利用率对反应温度关系的研究是在烷烃与氯的比例约为4~5 : 1，温度约为300°C，空间速度为70~80小时<sup>-1</sup>的情况下进行的。试验的结果表明，在这些条件下，实际只生成一氯代物。

图4-4表示正丁烷氯代时氯的利用率对反应温度的关系。比较图中空管和填充管得到的实验数据，可以看到：(i) 填充管开始反应的温度比空管的温度稍低；(ii) 温度低于250°C时，填充管中氯的利用率，一直保持着较高的程度，但超过250°C后，就落后于空管中的利用率；(iii) 当温度接近300°C时，无论是填充管或是空管，氯都得到了完全的利用。

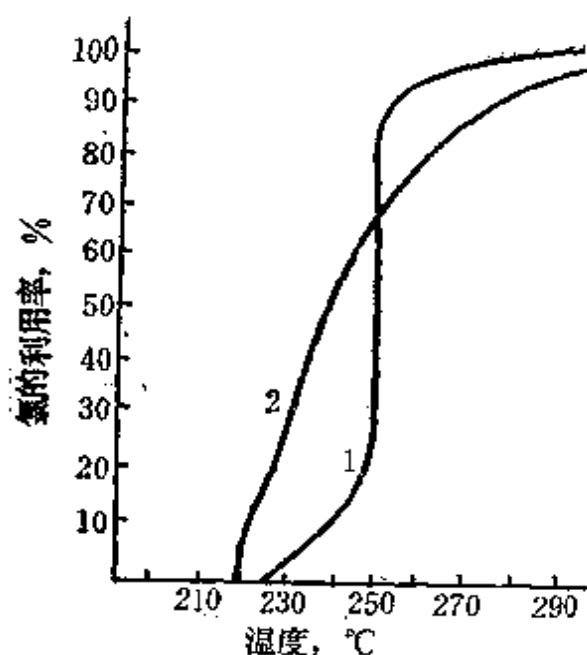


图4-4 正丁烷氯代时氯利用率与温度的关系

1—空管；2—填充管

这些现象可以根据连锁反应机理加以解释。在填充管中低温氯代时，填料表面上的引发速度超过了它的终止速度。因此在这种情况下增加表面积对体积之比( $S:V$ )将使反应加速。这与实验结果是一致的。但当温度升高时，惰性填充物表面上的链终止速度超过了它的表面引发速度，这时表面就起到相反的影响，即在较高温度下增加 $S:V$ 比将阻碍氯代反应。

托普切夫等还对几种烷烃的氯代反应进行了比较试验，其结果如图4-5所示。显然，烷烃的氯代性能随分子量的增大而提高。

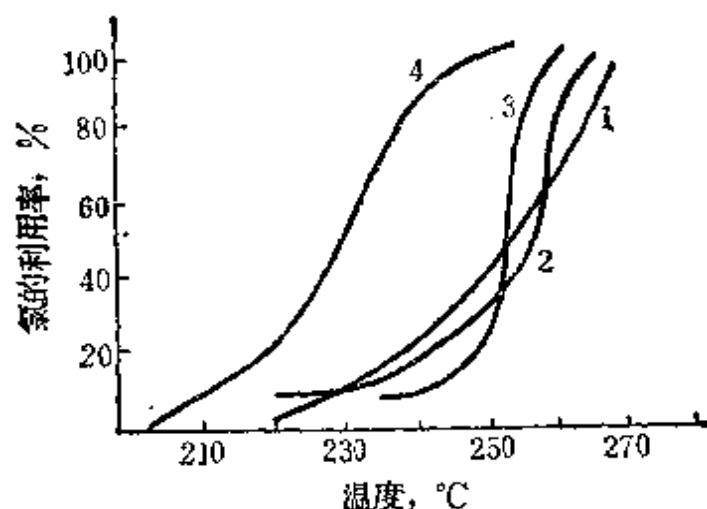


图4-5 几种烷烃反应性能的比较

1—乙烷；2—丙烷；3—正丁烷；4—正戊烷

托普切夫等所做的正丁烷热氯代动力学规律性的研究，也是很有兴趣的。试验在一个普通型式的连续系统内进行。进入的气体用一个精确校正过的流量计加以计量。温度借装在反应管侧管中并联有电位计的铝-铬热电偶来记录，测量的精密度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。未转化的氯借前述的碘化钾法进行测定。

试验在不同的空间速度及不同的温度下进行。转化率按照反应掉的氯来计算。丁烷与氯的比例在所有的试验中都保持不变并等于4.5:1。

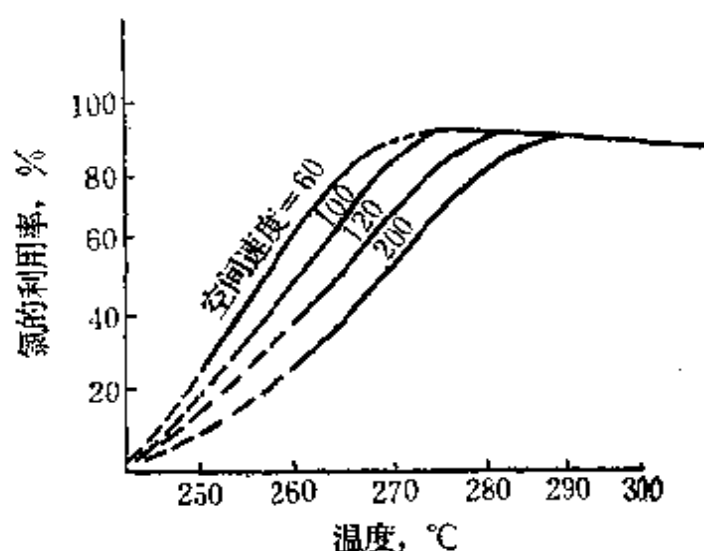


图4-6 正丁烷在不同空间速度下氯的利用率与温度的关系

图4-6绘出了正丁烷在不同空间速度(接触时间)的情况下氯利用率对温度的关系。从图中可以看出，当反应温度达到 $300^{\circ}\text{C}$ 时，各种空间速度的氯利用率都等于100%，而在低于该温度时，转化率随空间速度的增加而减少。值得注意的是在最有利的温度 $300^{\circ}\text{C}$ 时，氯利用率与反应物的配比无关。

## § 6 催化氯代反应

托普切夫等也进行了催化剂对氯代反应影响的系统研究。他们选取了活性氧化铝、硅胶、金属铁以及沉积在各种载体上的氯化铜作为正丁烷氯代反应的催化剂。试验在普通的连续系统中进行，丁烷与氯的分子比为4.5:1，空间速度为 $300\text{小时}^{-1}$ ，催化剂须经预处理。试验过程如下：

活性氧化铝在 $400^{\circ}\text{C}$ 温度下用氮处理2小时，然后在 $200^{\circ}\text{C}$

用氯饱和,再将催化剂置于反应管中进行室温冷却,并用氮清除过剩的氯,于是按上述条件开始氯代试验。他们发现,当温度升到100°C时,已开始发生反应,而在200°C时实际上所有的氯都反应了。反应产物中含有50%的一氯丁烷和50%的二氯丁烷。

硅胶经沸腾的浓硝酸处理后,用蒸馏水洗涤,直至水呈中性,再在100°C温度下干燥。制成的硅胶为透明的颗粒,它比活性氧化铝活泼,在170°C时就可以使氯完全反应。所得氯代物的组成与氧化铝得到的相类似。

在进一步的试验中,将硅胶浸在氯化铜溶液中,使氯化铜含量达到20%(重)为止。烘干后用这种催化剂进行试验,得到温度80°C时的氯利用率为35%,但是氯的完全作用一直到200°C才出现,而且也获得同样组成的氯代物。

应用铁催化剂的试验引起了特别的注意。铁催化剂是用直径为2毫米的不锈钢螺圈做成的。这种铁催化剂非常活泼,丁烷氯代反应在室温下就基本完成了。有兴趣的是在这种催化剂的存在下,氯的转化率在很大程度上决定于丁烷与氯的比例,这种现象在氧化铝及硅胶中是没有观察到的。

丁烷用铁催化剂的氯代反应,得到的氯代物中含有45.4%的一氯代物,其余为二氯代物及微量的三氯代物。值得注意的是,当丁烷氯代时,铁催化剂并无显著的金属腐蚀,而且发现在催化剂表面上形成一层结实的氯化铁薄膜。非常可能催化作用是由氯化铁薄膜产生的,这种薄膜能起到载氯剂的作用。它的催化作用可能是:氯离子从薄膜进入气体中,然后再接着生成新的氯离子。

有许多关于多相催化氯代的研究报导,但关于均相催化的氯代作用却不多。从烷烃氯代的链锁反应机理来看,可以想象到容易形成自由基的均相催化剂应该有着广泛的应用。托普切夫等在烃类气相硝化的反应中看到,当用氯作为均相催化剂使烃类与氧化氮发生硝化作用时,除了生成主要产品硝基取代物

外,同时也生成氯代物。从这个事实我们有理由推测,采用某种氯与氧化氮的比例,一定可以转变成主要生成氯代物的反应。

为此,他们在普通的连续式设备中作了丁烷的氯代反应,加入2%氧化氮作为氯代的均相催化剂。他们发现,氯代反应在很低的温度就开始了,氯在150°C时的转化率达44%,而当没有氧化氮存在时,在该温度下根本不发生反应。可以预见,对这个反应再作进一步的研究必能得到更满意的结果。

## § 7 光氯代反应

光氯代反应可在低温下顺利进行,并能得到很高的转化率。例如乙烷的光氯代在125~150°C及配料比1:1的条件下就能进行得很顺利。反应产物为氯乙烷和二氯乙烷的混合物,其中前者的含量比后者多6.4倍。值得注意的是采用光氯代的方法,每单位反应体积的产量要比热氯代的方法高得多。

在研究低级烷烃氯代反应的工作中,也曾研究了正丁烷的光氯代。反应器由直径分别为44及40毫米,长为600毫米的同心玻璃管所构成,反应气在管间流动,冷却水在套管的内外两侧循环,以使温度维持恒定。反应器正上方距离260毫米处装有一个220瓦的石英灯。当反应气自下而上通过套管的环状空间时,受到石英灯强光的照射,迅即发生反应而生成氯代物,得到的产物流入与反应器相连的容器中,未液化的产物经过一系列的冷却器而被冷凝下来。

丁烷与氯的比例在3:1至10:1之间,反应空间内的温度范围为7~70°C,所有试验的空间速度都是100~200小时<sup>-1</sup>。试验结果列于表4-2。

试验数据表明,光氯代的温度要比其它方法低得多,而且无论丁烷与氯的配比如何,永远不可能只生成一氯代物。在所有的情况下,都有相当数量的副产物生成。这些副产物的分析证明,完全是由二氯丁烷组成的。



表4-2 正丁烷光氯化的试验数据

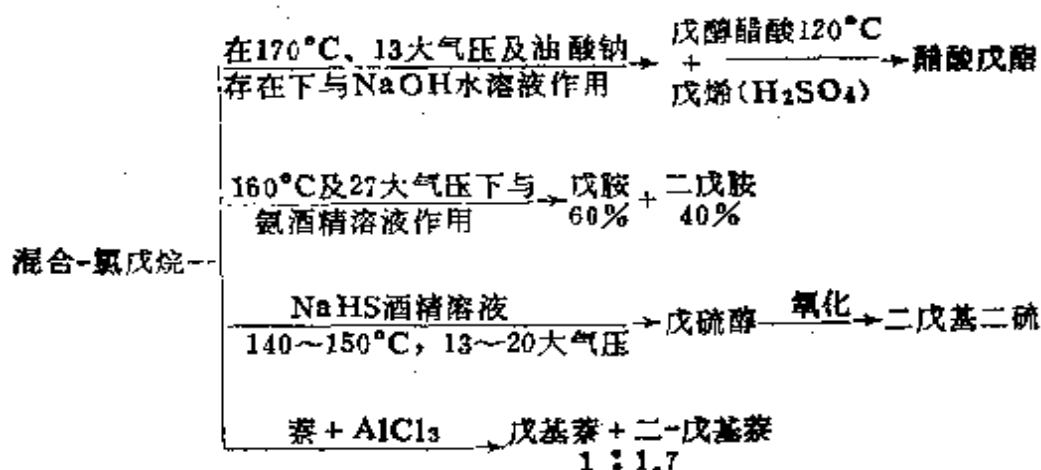
丁烷-氯分子比	温度, °C	氯利用率	一氯丁烷的产量, % (占反应产物)
8:1	30~35	85.0	49.2
10:1	35	100.0	69.2
5.6:1	35	99.5	64.5
5.5:1	70	99.5	67.6
5.9:1	52	100.0	77.4
5.6:1	7~10	95.3	70.0
3.6:1	46	100.0	50.0

在丁烷光氯代中二氯丁烷的生成显然是由于强烈照射光引起烷烃深度氯代的结果。所得一氯丁烷的组成则与丁烷热氯代的产品并无不同。至于光氯化中单位反应体积的产量, 正如以前已指出的, 远比热氯代的结果为高。丁烷热氯代时单位体积的产量为300克/升, 而光氯代的产量则为450克/升。

## § 8 戊烷及高级烷烃的氯代反应

戊烷的氯代反应。最初的目的是为了制取戊醇, 并且曾建厂投产。后来由于有Oxo合成法的出现, 成本便宜得多, 氯代法乃逐渐被淘汰, 不过它在工业上还是有着一定用途的。

戊烷氯代反应常用的原料是正戊烷和异戊烷以等比例组成的混合物。氯在大约5~6气压下, 与大量的戊烷混合(戊烷与氯的分子比约15:1)。开始反应的温度为120°C, 最终温度约为300°C。将得到的粗制品进行分馏处理, 未作用的戊烷循环使用, 把二氯戊烷分离出去, 得到的一氯戊烷混合物用于下面的合成。



高级烷烃的一氯化物与洗涤剂有着历史上的联系，因为最初是用沸点范围为 $220 \sim 245^{\circ}\text{C}$ 的煤油馏分(除去芳烃)来生产洗涤剂的。将煤油馏分在 $60^{\circ}\text{C}$ 时进行氯代生成一氯代物，转化率为理论量的50%。得到的产物可直接用于苯的烷基化来制取高级烷基苯。

这个过程已被以氟氢酸烷基化反应为基础的丙烯四聚体所取代。用这种四聚体制成的烷基芳基磺酸酯具有非常优良的去垢能力和稳定性能。但是不久这种产品缺乏生物降解的特性，因此在许多国家中丙烯四聚体烷基物又被正烷烃衍生所得的线型烷基物代替。

由 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{14}$ 正烷烃制取一氯化物的过程是在 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 温度内进行的，烃类的转化率达到理论量的35%，氯则几乎完全被利用[9]。所得的一氯代物可以在 $\text{AlCl}_3$ 的存在下直接与苯起作用，也可以经过脱氯化氢的中间阶段再制成线型烷基物。

石蜡的氯代反应在液相中及 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 温度下进行，得到的多氯烷烃物含有7个或更多的氯原子。工业上常用的氯化石蜡有四种，含氯量分别为40%、50~55%、60~65%及70%。如以 $\text{C}_{25}$ 的烷烃为基料，它们就是每个分子中分别含有7个、10~11个、15个及22个氯原子[10]。

含氯40%的产物是一种易流动的非挥发性液体，50~55%含氯量的制品在常温下仍是液体但具有大约 $0^{\circ}\text{C}$ 的凝固点。含

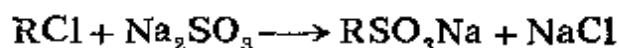
氯量60%时，就成为一种软树脂（熔点50°C），而含氯达70%时，则得到凝固点85~90°C的硬脆树脂。

这些产物最重要的应用是作为增塑剂或是增塑填充剂。其它的应用包括用作超高压的润滑剂和在纺织工业中用作耐火剂。

除了甲烷及石蜡这两种物料以外，烷烃的氯代反应大多数是为了制取一氯代物。工业上生产多氯化物的方法是借助于氯对乙炔、乙烯及其它烯烃的加成，然后经过脱氯化氢和氯化等过程来实现（参阅第九章）。

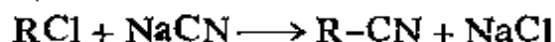
氯代烷烃化学性活泼，能与许多反应剂作用生成一系列的化学制品，除了上面已经提到的醇类、胺类、硫醇类、酯类、烷基化物等化合物外，还能发生下列各种反应：

（1）与碱金属亚硫酸盐作用得到磺酸盐，



磺酸盐

（2）与碱金属氰化物作用得到腈类，



腈

（3）与碱金属的醇盐或酚盐作用得到醚类，



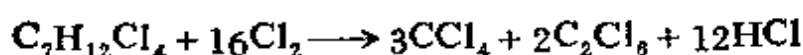
醚

## § 9 氯 解

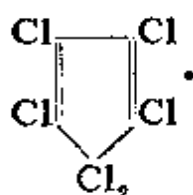
赫斯等对烷烃及氯代烷烃与过量氯的相互作用进行了仔细的观察。他们发现其中主要的反应是烷烃的碳架断裂为C<sub>1</sub>及C<sub>2</sub>的短链而生成四氯化碳CCl<sub>4</sub>及六氯乙烷C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>的小分子，同时也分离出一些碳链较长的中间体，赫斯把这个反应叫做氯解。

例如，一分子的四氯庚烷C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>与17分子的氯在280°C及70大气压的条件下相互作用，除了生成CCl<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>外，还

得到大约34%高度氯代的烯烃,它的组成经鉴定为八氯环戊烯,  $C_5Cl_8$ 。当反应温度升高到420°C时,这个化合物的含量逐渐减少,而  $CCl_4$  和  $C_2Cl_6$  的产率则达到76%的最大值。但如果继续提高温度,  $CCl_4$  和  $C_2Cl_6$  的产率,不仅没有增加,反而开始下降,这可能是在该情况下,下面的反应不能再继续发生的缘故。



工业上曾用氯解的方法由丁烷及氯来生产六氯丁二烯,  $Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2$  和由戊烷及氯来生产六氯环戊二烯

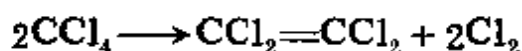


六氯丁二烯也可由三氯乙烯制取,这是一种很好的变压器油。六氯环戊二烯则是一种杀虫剂的中间体。

氯解在工业应用中的另一个例子是丙烷与过量的氯混合借热氯解法来生产全氯乙烯及四氯化碳,总产率可达95%。



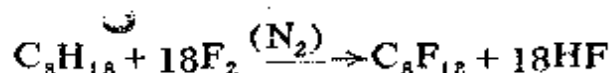
这个方法在法国广泛采用,操作过程非常灵活,只要把反应条件稍加调整,就能在30~65%内任意改变全氯乙烯及四氯化碳的比例。譬如将四氯化碳循环回到反应器,能够很容易地转变为全氯乙烯<sup>[11,12]</sup>。



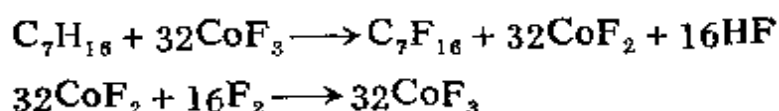
## § 10 烷烃的直接氟代反应

氟代烷烃一般都是以氯代烷烃为原料,借氟化剂例如氟化镱或氟化氢的作用,取代其中的部分或全部氯原子而制成的。因为烷烃的直接氟代反应非常剧烈,难于控制,而且得到的产物常是四氟化碳或碳,而不是氟代烷烃。但由于氟代化合物具

有优异的性质，特别是全氟烷烃类  $C_nF_{2n+2}$ ，耐化学性及稳定性更是其它物质所不及。经过科学家们的努力，发现反应物料先与一种惰性气体混合，然后通过固体催化剂进行气相氟代，能够实现有控制的反应并得到所需的产物。较好的方法是以氮作惰性气体，用沉积在铜上的氟化银作催化剂，反应温度控制在  $200^{\circ}\text{C}$  左右，并加入比理论用量稍多的氟。银能同时形成一氟化银  $\text{AgF}$  和二氟化银  $\text{AgF}_2$ ，后者可能是活泼的氟化剂。在上述的反应条件下，可使正辛烷生成全氟正辛烷（即十八氟正辛烷）。



这个反应也可以用于较低或较高的烷烃。例如十六烷烃 ( $C_{16}H_{34}$ )，或环烷烃作原料，选用其它能存在两种价态的金属氟化物（如能同时形成  $\text{CoF}_2$  和  $\text{CoF}_3$  的氟化钴）作催化剂，甚至可以单独使用三氟化钴 ( $\text{CoF}_3$ )。将正庚烷与氮混合，在  $225 \sim 350^{\circ}\text{C}$  时通过三氟化钴，就能得到 80% 产率的全氟庚烷。生成的二氟化钴可借元素氟的作用再转变成三氟化钴重新使用。



在液相中进行是用氟化银或氟化钴作催化剂，反应温度  $100^{\circ}\text{C}$  左右，并经常以全氟烷烃作惰性稀释剂。

值得指出的是所有这些方法都要消耗大量的元素氟。从反应式可以看出，每取代烷烃分子中一个氢原子，就要用去两个氟原子，这将使生产成本过于昂贵。所以经济的方法是选用氯代烷烃作原料，与氟化氢起作用，使氟取代分子中的氯原子，然后再与元素氟反应，取代分子中的氢原子。这个方法主要用于全氟环烷烃的合成。

全氟烷烃与相应的全氯烷烃不同，它们的物理性质与母体烷烃很类似。例如全氟丙烷的沸点为  $-38^{\circ}\text{C}$ ，与丙烷的沸点  $-42^{\circ}\text{C}$  相当接近，而相应全氯丙烷的沸点，则高达  $270^{\circ}\text{C}$ 。现将几种烷烃和相应全氟烷烃及全氯烷烃的沸点列于表 4-3；

表4-3 几种烷烃全氟烷烃及全氯烷烃的沸点

烷 烃	沸点 °C/760mm	全氟烷烃	沸点 °C/760mm	全氯烷烃	沸点 °C/760mm
CH <sub>4</sub>	-161	CF <sub>4</sub>	-128	CCl <sub>4</sub>	76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-89	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-78	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	187(升华)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	-38	C <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>	270
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.5	n-C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	-5		
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98	n-C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	82		
n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	n-C <sub>16</sub> F <sub>34</sub>	240		

全氟烷烃完全不燃，比母体烷烃具有较高的粘度，化学性质极为稳定，是一类很有价值的惰性溶剂、传热介质、密封液体、润滑剂、以及用于高频率和超高频的电介质；也在空间科学领域中得到了某些应用。这类材料的价格较高，选用这种材料时，取决于它们的独特性能是否足以补偿昂贵的价格以为断。

### 参 考 文 献

- (1) Ind. Eng. Chem., 41, 2749(1949).
- (2) Chim. et. Ind., June 1965, p. 662; July 1965, p. 46.
- (3) Hyd. proc., 1975 petrochem. Handbook, 54(11), 127(1975).
- (4) Hyd. Proc. 56(10), 160(1977).
- (5) Petrol. Ref. Nov. 1959, p. 229.
- (6) Hyd. proc. and Pet. Ref. Nov. 1963, p. 157.
- (7) Hyd. proc. 56(10), 161(1977).
- (8) Топччев А. В., ДАН с. сср., 75, 823, 1952; 85, 1049, 1952; 88, 285, 1953; 92, 577, 1953; 92, 781, 1953; 98, 75, 1954; 98, 411, 1954.
- (9) 2nd Arab Conference on petrochem. Abu Dhabi, United Arab Emirates, Paper No. 6 (p-4), March 1976.

- (10) Hyd. proc., 1975 Petrochemical Handbook, 54(11),  
128(1975).
- (11) Hyd. proc. 56(10), 153(1977).
- (12) Hyd. proc. 1975 Petrochem. Handbook, 54(11),  
169(1975).

## 第五章 烷烃的硝化、磺化及其它反应

### § 1 烷烃的气相硝化反应

烷烃的硝化反应首先被赫斯(Hass), 郝吉(Hodge)和范德毕而特(Vanderbilt)等所发现。它的反应通式为:



工业上生产硝基烷烃, 特别是生产一硝基烷烃, 大多采用气相硝化法。因为气相硝化反应不会产生二硝基或多硝基化合物, 能够得到较纯的一硝基取代物; 而且硝化剂作用后生成的气体是氧化氮, 可再氧化成硝酸循环利用, 能使硝酸形成硝基烷烃的转化率高达90%以上。

气相硝化法常用的硝化剂是3.5~70%的硝酸。它的价格便宜, 处理方便, 来源丰富; 如果条件允许, 改用100%的纯硝酸, 同样能得到很满意的结果。二氧化氮也是一种相当有效的硝化剂, 虽然它的效果不如硝酸好, 但其优点是可以采用较低的温度, 较长的接触时间, 较多的硝化剂, 以及易于控制反应温度等。例如丙烷和二氧化氮在360°C及10大气压下进行硝化, 得到20~25%的硝基甲烷, 5~10%硝基乙烷, 45~55% 2-硝基丙烷及20% 1-硝基丙烷。以丙烷为基准的总产率为75~80%, 而以二氧化氮为基准的产率则达90%以上。

烷烃的硝化与芳烃的硝化不同。对于芳烃及多元醇类的硝化, 一般多采用低温度(<100°C)及浓硝酸(或混合酸)的方法; 而硝化低级烷烃最有利的条件则是高温度(300~500°C)及较稀的硝酸, 而且在硝化芳烃时常用的混合酸( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )对于



烷烃也是不适用的，因为各种硝基烷烃都能与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 起作用。例如伯硝基烷烃能被热硫酸迅速水解，而仲硝基和叔硝基物则被转变成棕色的焦油。

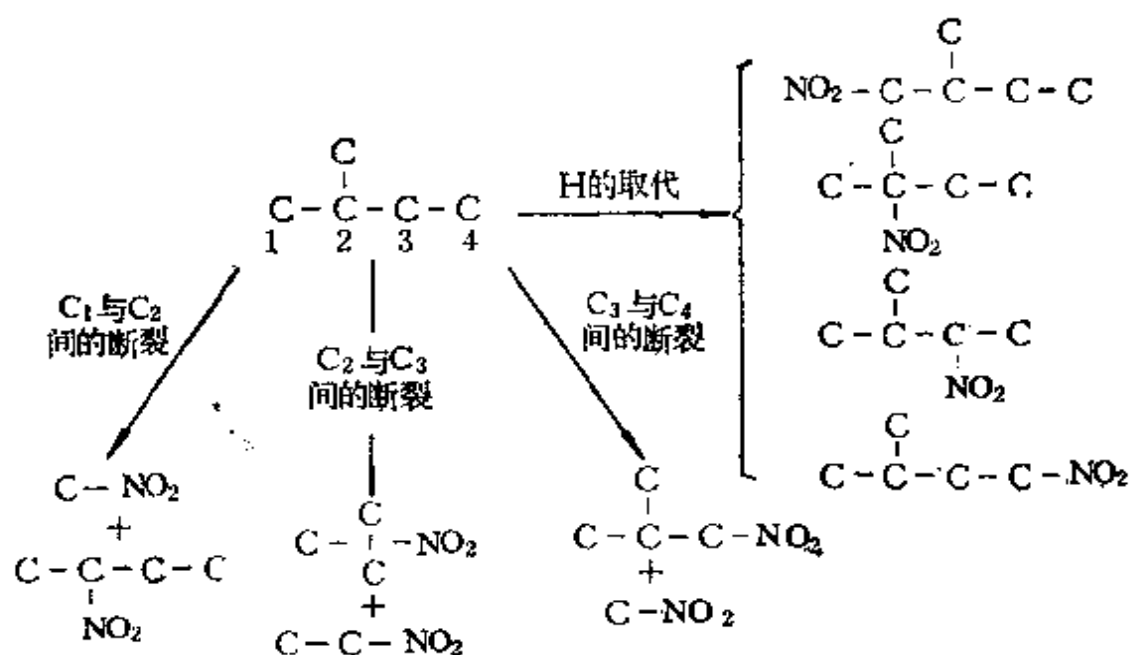
通常气相硝化反应多在常压或不太高的压力下进行。提高压力虽能加快反应速度，但却增加了控制温度的困难，而且产率并无显著的增高。

在硝化反应的过程中，不可避免地也发生氧化反应。它们都是主要的反应，而且是同时进行的。也曾想选用某种催化剂，以减少氧化反应的发生，但所有已试验过的催化剂都只能加速氧化反应而不能加速硝化反应。硅胶、氧化氮、氧化铂、以铁、铜、铅和其它重金属的氧化物都是如此，光、氧化铝及一氧化碳等也没有明显的影响。

为了避免产生爆炸性的混合物，每分子硝酸中至少要加入2分子的烷烃，因此在实际生产中，就必须把未作用的烷烃回收利用。升高反应温度能加快硝化速度，同时也增加了伯硝基烷烃( $\text{R}_1\text{CH}_2\text{NO}_2$ )和裂解产物的收率，并相应地减少仲硝基( $\text{R}_1\text{CH}(\text{R}_2)\text{NO}_2$ )及叔硝基异构物

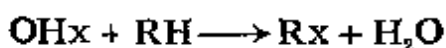
$\text{CHNO}_2$ )及叔硝基异构物  $\text{R}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_3)-\text{NO}_2$  的生成。

当烷烃进行气相硝化时，进入的硝基( $-\text{NO}_2$ )能够取代烷烃分子中的任一氢原子和任一烷基，从而生成所有可能的一硝基取代物。这里所称的烷基乃指分子中任一碳-碳键断裂后形成的烷基而言。例如当2-甲基丁烷被硝化时，将能生成下列所有各种一硝基物：



在有利的条件下，每一次反应可使40%的硝酸转变为硝基烷烃，其余的则作为氧化剂而生成氧化氮，所以在硝化过程中常有醇、醛、酮、酸、一氧化碳、二氧化碳及水等氧化副产物形成，其中主要的是挥发性的醛和酮。不过在工业生产中，硝化反应是连续进行的，生成的氧化氮从反应混合气体中分离出来后，可以再氧化成硝酸重新利用。因此硝基烷烃的最终产率可以达到90%以上。

许多科学工作者认为，硝化反应与前述的氧化反应和氯代反应类似，也是借自由基的反应机理进行的。



最初的自由基可借加热或使 $\text{HNO}_3$ 解离成 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NO}_2$ 基而获得。这个机理能够很好地解释反应的一般过程，对水的惰性以及氧的作用等问题。

### (一) 气相硝化反应的经验规律

赫斯(Hass)和薛希德(Shechter)以定量试验的数据为基础

归纳出一些经验的规律。这些规律对于各种硝化剂与烷烃间的气相硝化反应都是适用的。要点如下〔1〕:

(1) 如果烷烃的硝化过程, 能够控制在热解温度以下, 反应不会出现碳架的重排, 但是生成的硝化产物和氧化产物, 可能会发生相当程度的分解, 从而形成一些烯烃及分解物质。例如硝酸丙烷的分解, 将生成乙烯、丙烯、乙醛、一氧化碳、二氧化碳及氮等, 但不会生成较低级的硝基乙烷。

(2) 简单的烷烃或环烷烃进行气相硝化时, 每个分子含有一 $\text{NO}_2$ 基的数目不会多于1, 也就是说不会生成多硝基化合物。如果有多硝基物存在的话, 那也是由于硝化剂对硝基烷烃发生缓慢作用的结果, 而不是硝化反应的直接产物(这条规律现在已证明并不是绝对的)。

(3) 烷烃分子中的任何一个伯氢、仲氢或叔氢原子, 都能被一 $\text{NO}_2$ 所取代。它们被取代的容易程度依下列次序而递减: 叔氢 > 仲氢 > 伯氢, 这表明硝化反应对各种氢原子是有选择性的。但当反应温度逐步增高时, 三种氢原子的取代速度就渐次趋于相等, 此时伯氢和仲氢取代物的产率也就相应增加。因此可借改变反应的温度来适当的调整反应产物的组成。

(4) 烷烃取代物的分解温度系数常较氢取代的温度系数为高, 即只有在较高温度时, 才能发生烷烃取代物的分解。

(5) 在硝化过程中, 高度分支的烃类比支链少的异构体较难分解。因此高度分支的烷烃进行硝化时, 有利于氢的取代而较少生成分解产物。表5-1列出了丁烷和戊烷异构物硝化反应的数据。从表中可以看到, 当分子碳架的结构具有较多的支链时, 分解产物的分子比就减少。

(6) 硝化剂二氧化氮及硝酸能生成同样的产物, 但后者可得到较高的产率和较快的硝化速度。

(7) 氧化和硝化常伴随发生; 在最佳的反应条件下, 可使氧化速度减慢, 但不能完全防止。

(8) 氢取代的硝化反应具有较大的活化能, 提高温度有利

表5-1 烷烃硝化中支链结构对分解反应的影响

烷 烃	温度 °C	产物的分子, %	分解产物对 取代产物之比
正丁烷	420	硝基甲烷10.5 硝基乙烷15.8 1-硝基丙烷5.3 1-硝基丁烷24.2 2-硝基丁烷44.2	0.463
2-甲基丙烷	420	硝基甲烷5.8 2-硝基丙烷23.1 2-甲基2-硝基丙烷7.0 2-甲基1-硝基丙烷54.1	0.407
正戊烷	400	硝基甲烷2.3 硝基乙烷10.9 1-硝基丙烷16.7 1-硝基丁烷12.8 1-硝基戊烷18.9 2-硝基戊烷18.2 3-硝基戊烷20.2	0.745
2,2-二甲基丙烷	410	硝基甲烷14.0 2-甲基2-硝基丙烷13.0 2,2-二甲基1-硝基丙烷73.0	0.370

于硝化反应的进行。

(9) 气相硝化不同于液相硝化, 反应速度非常迅速; 温度在400°C左右时, 能在1秒钟内完全转化。

(10) 当接触时间和反应温度基本恒定时, 硝基化合物的总产率变化不大。在一定的压力下, 每种烷烃的硝化都有一个最佳的反应温度。

低级烷烃的多硝基化合物对热和硝酸都很不稳定; 较高级烷烃的多硝基物则比较稳定, 并可由一硝基物来制取。例如2, 2-二硝基丙烷就可以在200°C及60大气压下由2-硝基丙烷制得, 单程转化率约为10%。

对硝化反应没有显著影响的设备材料是玻璃、氧化硅、贵金属等，铁表面能促进反应混合物的氧化和分解。已经发现在高温下能抗硝酸腐蚀作用的铬镍合金，如果用一种硝酸钠和硝酸钾的混合液连续喷入硝化反应器中，也能防止氧化和分解反应的发生。

## (二)气相硝化制取硝基烷烃的工业方法

在烷烃类化合物中甲烷是最难硝化的。当甲烷与硝酸之比为9:1，并在温度475°C及停留(接触)时间0.2秒的条件下进行硝化时，以硝酸为基准的转化率只有13%。

乙烷的硝化比较容易。在450°C及10大气压下，将10:1的乙烷-硝酸混合料送入一个衬有硝酸盐薄膜的反应器中进行硝化，停留时间0.2~0.3秒，硝酸的转化率可达33%，得到的产物含有27%的硝基甲烷和73%的硝基乙烷。

丙烷及高级同系物的硝化尤其容易，而且由于丙烷及其同系物的分子中，存在着 $-\text{CH}_2-$ 的基团，更显示出它们的反应活泼性。例如当丙烷在390~440°C及7~8大气压的条件下，以10~25:1的分子比与硝酸进行反应时，能够同时生成1-硝基丙烷、2-硝基丙烷、硝基乙烷及硝基甲烷等各种硝基化合物，以硝酸为准的转化率高达90%以上。

硝基丙烷是第一个实现工业化生产的[2,3]。图5-1为其流程示意图。丙烷在预热炉中热至430~450°C，与雾化的75%硝酸充分混合后，进入一个玻璃或氧化硅衬里的反应器。反应器的设计应使水蒸发所需的热，恰能与反应放出的热相平衡，使反应温度维持在390~440°C内。为了提高硝基丙烷的产率，并减少爆炸的危险性，丙烷与硝酸的分子比至少应为5:1，最好是10~25:1。反应器内的压力保持在8个大气压左右。生产的重要关键是必须避免达到热解温度，以免碳键断裂。在硝化过程中，应随时注意反应产物酸度的变化；当酸度高于或低于0.3~0.5 N间的某一定值时，就要改变反应温度或接触时间或

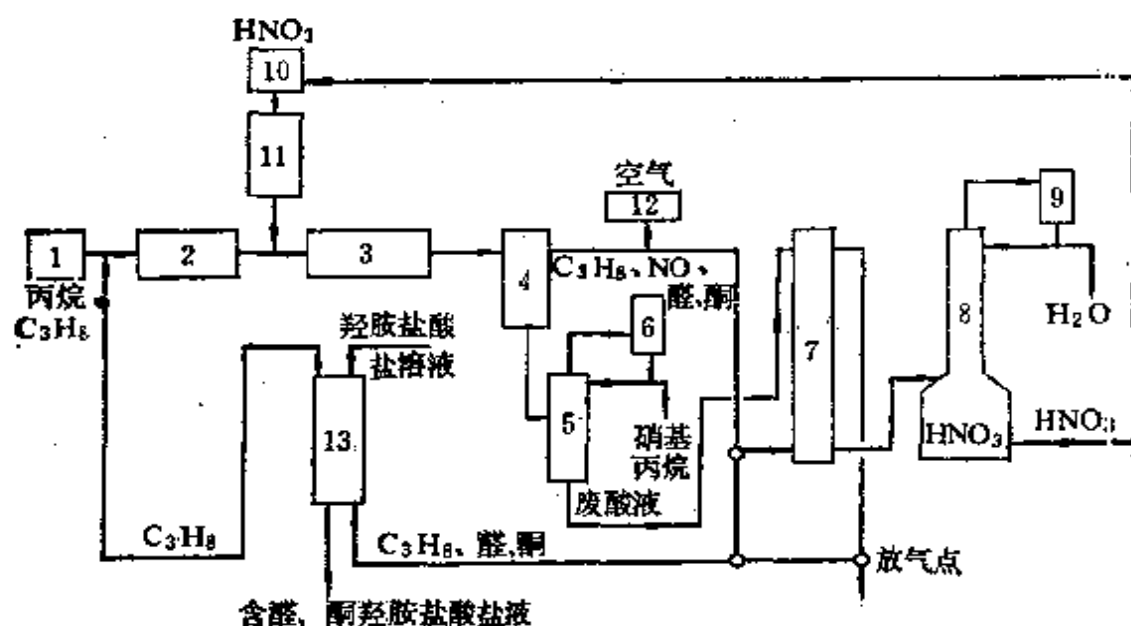


图5-1 制取硝基丙烷的工艺流程示意图

1—丙烷贮罐；2—预热器；3—反应器；4—冷凝器；5—硝基丙烷精馏塔；6—回流冷凝器；7—一氧化氮吸收塔；8—HNO<sub>3</sub>浓缩塔；9—回流冷凝器；10—HNO<sub>3</sub>贮罐；11—HNO<sub>3</sub>蒸发器；12—空气罐；13—吸收塔

两者同时调整，使酸度回复到原来的数值。例如，水层的酸度超过了最佳的范围值，就应升高反应温度或延长接触时间（即减低空间速度），使硝化剂能有较大的利用率，反之则按相反的方向调整，以减少硝化剂的消耗。保持恒定的酸度可使反应过程获得比较均一稳定的效果。

从反应器出来的混合气含有硝基丙烷、水蒸气、一氧化氮，未作用的硝酸和丙烷以及少量的醛和酮（100立方英尺中约含4克），将此气体产物进入冷凝器，其冷凝温度应保证硝基丙烷完全冷凝。冷凝液与被凝液带出的气体一同送至气-液分离器进行气液分离。液体物料为硝基丙烷及废酸分成两层，上层清液为硝基丙烷，用水充分洗涤，然后送至精馏塔进行提纯。从冷凝器出来的气体，在其中加入一定量的空气（或氧）及水蒸气，使含有的一氧化氮再氧化成硝酸，浓缩后循环利用。气体中未转化的丙烷在循环使用以前，必须将含有的醛、酮等碳基化合

物除去，否则不利于烷烃的硝化。脱除羰基化合物的方法较简便的是先用水洗，再用硫酸洗；其缺点是被硫酸吸收的醛和酮，不能回收。图中所示的方法是用羟胺盐酸盐的浓水溶液作吸收剂使醛或酮变成相应的肟类与丙烷分离，羟胺盐酸盐溶液加热煮沸能够再生成醛或酮，羟胺盐酸盐则循环再用。

此法硝基烷烃的收率相当高。以反应丙烷为基准的转化率为70~80%，而以硝酸为基准的转化率则达90%以上。硝基产物的组成大致为：硝基甲烷，10~25%；硝基乙烷，20~25%；1-硝基丙烷，20~25%；2-硝基丙烷，40~45%。

## § 2 烷烃的液相硝化反应

关于烷烃的液相硝化，意见很不一致，不过也还能归纳出一些公认的规则：

(1) 在液相的硝基取代中，叔氢原子最容易被取代，仲氢次之，伯氢则较不活泼。

(2) 反应一般较慢；转化率和产率随温度的升高而增加。

(3) 硝化反应也常伴生氧化反应，但氧化时生成的还原气体是氮，而不是象气相硝化中生成的一氧化氮。

(4) 能产生相当量的多硝基化合物，这可能是由于一硝基化合物易溶于硝酸液中，因而会继续进行硝化。

(5) 液相硝化的反应机理可能不同于气相硝化。这不仅是液相硝化生成氮和多硝基化合物，而且还观察到1-3-甲基辛烷的液相硝化，可得到光学活性的3-硝基-3-甲基辛烷。这个事实如能得到确证，则势必要改变自由基反应机理的观点。

(6) 液相硝化时碳链的断裂，似由于二次氧化反应的结果，而不是发生于初始的硝化过程中。

根据上述的规律，可以想见最容易液相硝化的烷烃应该是异烷烃类。例如异丁烷在150°C及加压下与发烟硝酸共热几分钟就能生成2-硝基-2-甲基丙烷。

葛伦德曼(Grundman)曾对高级烷烃的液相硝化进行了系统的研究[4]。他把95~100%的硝酸蒸汽通入190°C以下的液体烷烃中,在烷烃的转化率达到50%时,得到了很好产率的一硝基和多硝基化合物,并产生一些脂肪酸的氧化产物。提高硝酸对烷烃的配比,能够得到较多的氧化产物,同时也增加了多硝基物对一硝基物的比例。曾被试验过的烷烃范围自正辛烷 $C_8H_{18}$ 至正十八碳烷 $C_{18}H_{38}$ 。沸点340°C以下的费-托氏柴油馏分也获得了很成功的结果。液相硝化和气相硝化一样,也可以用二氧化氮来代替硝酸。

这个反应的产物较重要的是高级烷烃的一硝基衍生物,因为是表面活性剂的中间体,一硝基物可借真空蒸馏分离出来。硝化过程中没有发生碳链的断裂,也没有产生伯硝基烷烃。人们认为这种一硝基衍生物是由所有各种可能的仲硝基烷烃异构体组成的。

埃尔勃莱德(Albright)[5]概括了烷烃液相硝化的操作条件为:温度120~220°C;压力4~200大气压;用硝酸或二氧化氮作硝化剂。

多硝基化合物较重要的是2,2-二硝基丙烷。它是以2-硝基丙烷为原料在60~80大气压及200~220°C温度下借液相硝化法制成的。2-硝基丙烷与硝酸的比例为1:1。反应条件应使单程转化率约为11~14%,总产率达到50%。2,2-二硝基丙烷可用作柴油机燃料的改进剂。

### § 3 硝基烷烃的性质及其工业用途

硝基烷烃在常温时为液体,沸点最低102°C(硝基甲烷的沸点)。某些低级硝基烷烃(硝基乙烷及硝基丙烷)的熔点低至-100°C。它们的比重自硝基甲烷的1.14至高级同系物的0.90~0.95。硝基甲烷颇能溶于水,但高级同系物的水溶性随着分子量的增大而迅速下降。



硝基甲烷可作为液体火箭燃料促进剂、发动机燃料的助爆剂及丙烯酸类涂料的溶剂，也常用作空气溶胶配方中的溶剂以减低三氟甲烷的腐蚀性。

硝基乙烷在胺类的重氮化过程中用作过氧化氮的溶剂。

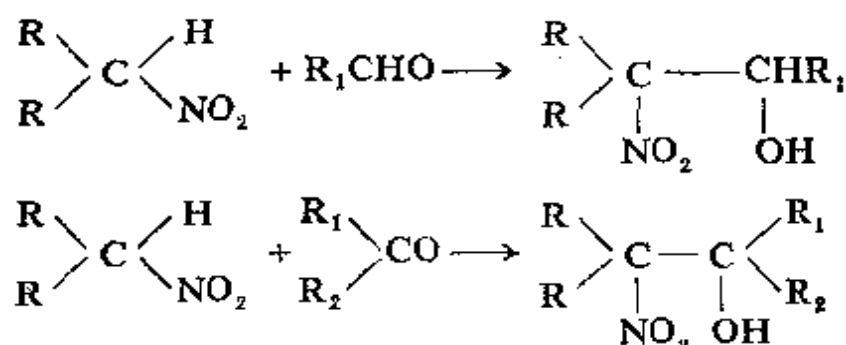
2-硝基丙烷用作喷漆配方的溶剂以代替价格昂贵的甲基异丁基酮。

硝基烷烃在作为有机合成的中间体方面有了相当大的发展。硝基烷烃凝胶则用作炸药。

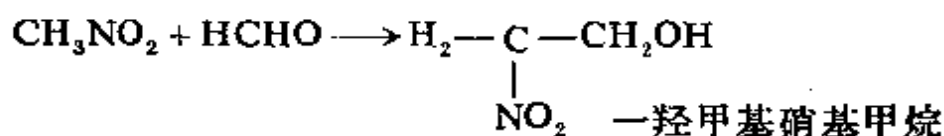
## § 4 硝基烷烃的反应

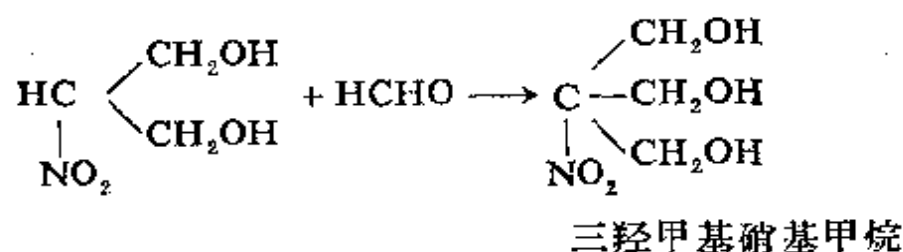
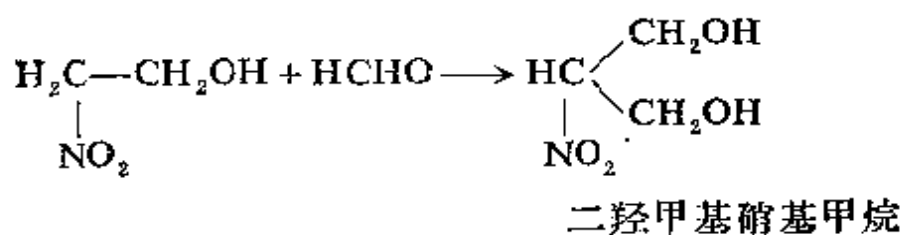
### 一、与醛和酮的缩合反应

在碱性催化剂的作用下，硝基烷烃中与—NO<sub>2</sub>结合的碳原子上的氢原子，能与醛和酮发生缩合反应，例如，



反应的难易程度和被取代氢原子的数目取决于硝基烷烃及醛、酮的结构和分子量。一般来说，它们之间的反应性能随着每种反应剂分子量的增大而降低，对于硝基甲烷与甲醛的反应来说，在硝基甲烷中三个氢原子完全被取代以前，反应几乎是不可能停止的，并最终得到了三羟甲基硝基甲烷，NO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>。

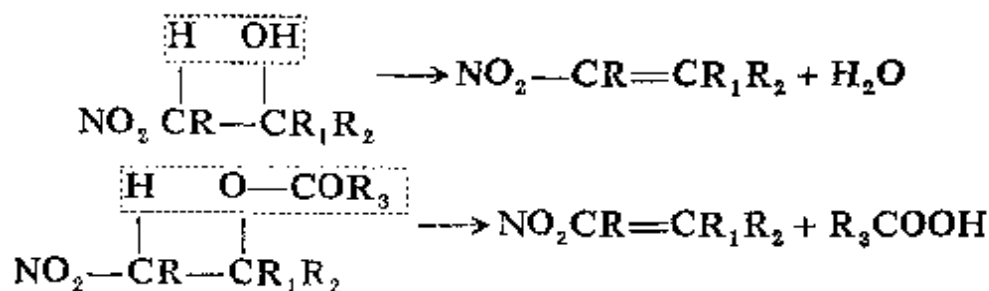




从上述反应可以制得硝基醇、硝基二醇及硝基三醇类。它们能够进行酯化反应或者被还原成相应的氨基醇，其中某些硝基醇和氨基醇已经工业化生产。

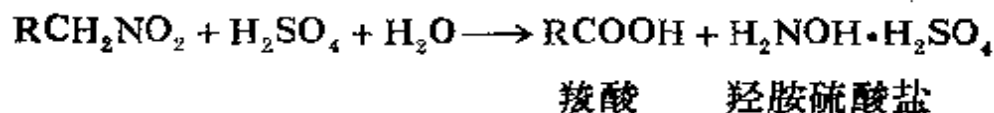
硝基醇类中最重要衍生物是 $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 的三硝酸酯和2-硝基-2-甲基-1,3-丙二醇 $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 的二硝酸酯。这两种衍生物都是强烈的炸药。硝基醇类也可转变成磷酸或有机酸的酯用作高分子材料的增塑剂。

与硝基结合的碳上含有氢原子的那些硝基醇类，在催化剂的作用下，借直接脱水或者从某些酯中分出酸分子的方法，能够很容易地转变成硝基烯烃。



## 二、水解反应

伯硝基烷烃能借浓无机酸的水解作用生成相应的羧酸和羟胺的盐。



反应产物是在50~100°C时使硝基烷烃溶解在95~100%的浓硫酸中，然后加水稀释而制得的。这是美国工业生产羟基胺的主要路线。

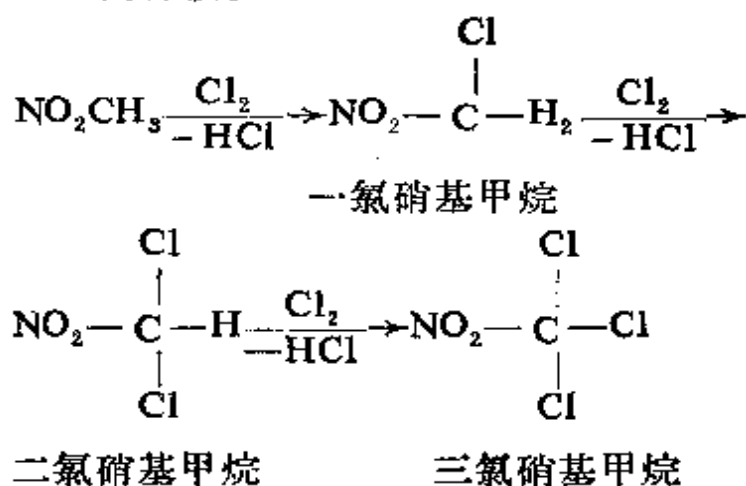
### 三、 氯代反应

在碱性物质的存在下，当硝基甲烷以上的硝基烷烃发生氯代反应时，带有一NO<sub>2</sub>碳上的每个氢原子，能逐次被氯所取代。例如硝基乙烷NO<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>的氯代反应，首先得到1-氯1-硝基

乙烷， $\text{NO}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ ，然后生成1, 1-二氯1-硝基乙烷，

$\text{NO}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{| \text{C}}} - \text{CH}_3$  (用作谷物烟熏剂及其它农药)。但是硝基甲烷的

氯代只能分离出三氯硝基甲烷(CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>即氯化苦，一种毒气和杀虫剂)，这可能是因为一氯硝基和二氯硝基甲烷的活性太大，无法分离出来的缘故。

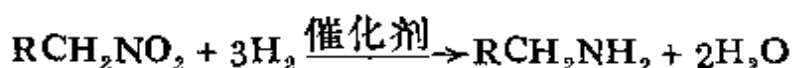


在沒有碱质存在并在强光的作用下，氯能取代碳上不帶一NO<sub>2</sub>的氢原子；硝基乙烷在该条件下就生成1-氯-2-硝基乙烷，而1-硝基丁烷则生成2-，3-或4-氯1-硝基丁烷。

用上述任何一条路线生产的氯-硝基-烷烃曾被研究用来作为新的合成中间体和橡胶粘合剂的配料。

## 四、还原反应

将硝基烷烃还原成胺类的反应可用各种还原剂，例如金属（锡、锌或铁）与无机酸（盐酸、硫酸等）的混合剂或借催化加氢的方法来实现。在催化加氢中，可用雷氏镍(Raney nickel)作催化剂。



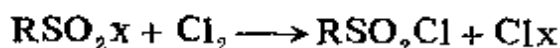
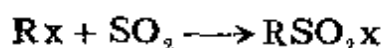
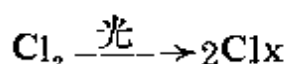
## § 5 烷烃的磺化反应

烷烃可以直接磺化，而且和其它的反应一样，也是叔氢原子最容易起作用，仲氢次之，伯氢则较不活泼。过程一般在液相中进行。

在磺化反应中具有一定意义的是借紫外光的作用使二氧化硫及氯（或硫酰氯 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ）与烷烃发生反应，能够得到相当高产率的磺酰氯：



人们认为这个反应是按自由基的机理进行的：



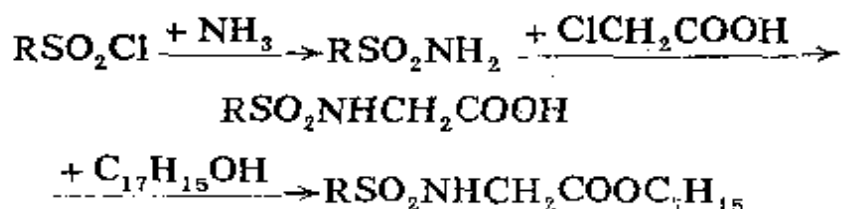
卡拉希(Kharasch)发现，在反应过程中只有很少的氯代反应发生。这使大家感到很惊奇，因为与其它的烃类反应时，硫酰氯是一种很强的氯化剂。

对于正烷烃的磺化来说，氢原子的取代活性与赫斯的氯代定则一样，也是叔氢 > 仲氢 > 伯氢。当 $\text{C}_{10}$ 至 $\text{C}_{18}$ 的正烷烃进行

磺化时，得到的产物几乎完全是仲磺酰氯的混合物。

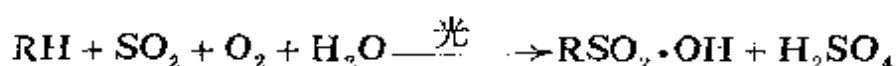
这个反应在美国和德国都用来生产合成洗涤剂。在德国，所用的烷烃原料取自费-托氏合成法制得的、沸点为230~320°C的柴油馏分。这种馏分主要由C<sub>10</sub>~C<sub>18</sub>的正烷烃所组成，其中也含少量的烯烃。磺化以前，需要先进行加氢处理，使其完全转变为饱和烃，然后在常温、常压及紫外光的照射下与二氧化硫和氯起作用。为了减少氯代反应和二磺酰氯的形成，以及使取代位置尽可能接近碳链的末端，转化率只达到50~70%为止。将得到的磺酰氯用苛性钠进行水解，就生成磺酸钠，他们把这种产物称为默索拉特(Mersolate)。作为家用的商品时，可在默索拉特中混加硅酸钠或乙醇酸纤维钠，制成肥皂粉的形式供应使用。目前由于这种商品没有生物降解的性能，已经逐渐被它类制品代替了。

磺酰氯也可反应成下述一系列的衍生物。得到的产品具有很好的耐腐蚀性及润滑性，可用作机油的添加剂和金属拔丝时的润滑剂。

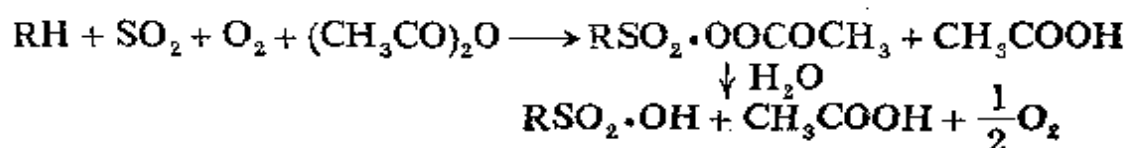


德国IG染料工业公司寻找不用氯的磺化方法，出了三种不同的方案〔7〕：

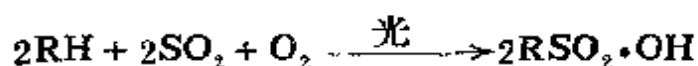
(1)用二氧化硫及氧作磺化剂，在40~50°C及水的存在下借强光的照射进行磺化。



(2)在40°C时用二氧化硫、氧及醋酐进行磺化；不用光照。



(3) 二氧化硫及氧在无水的情况下借光照进行磺化。



这些方法的产率不高，操作困难，有时还有爆炸的危险，但不久由埃索(Esso)和赫希兹德(Hoechst)对上述的生产工艺作了一些改进，磺化氧化反应又得到了新生。

埃索法是用C<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>内的正烷烃为原料，借钴-60r-射线电离辐射的引发，使与SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>作用。反应温度可在0~50°C内变动，最好是27°C左右，压力可以是常压，不过较高的压力有助于增加SO<sub>2</sub>在烷烃中的溶解度，从而加速了磺化的反应。原料液经过周期性的照射后，只要保持烷烃与SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的接触，反应就能连续进行。

显然，采用一定范围内的烷烃作为磺化的原料，所得磺酸盐的质量，特别是它们的生物降解性能，要比以前用宽馏分烷烃制得的产物好得多。用埃索法磺酸盐来生产洗涤剂的优点就在于具有较好的生物降解性。不过这种磺酸盐的水溶性太大，用作固体的肥皂粉未必适宜，因为经验表明，水溶性过大的产物在贮存的过程中，常常会发生结块的现象，所以通常都是用来生产液体洗涤剂。另外这种产物也适于作润滑脂的增稠剂和润滑油的去垢剂。

埃索法发表不久，赫希兹德公司也发表了一种改进的方法，其中直链烷烃与SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>之间的反应是在紫外光的照射下进行的。这个方法比埃索法投资少，而且在得到的产物中含有较多有用的一磺酸物〔8~10〕。

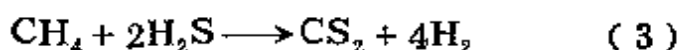
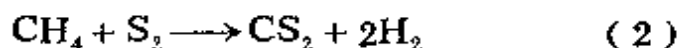
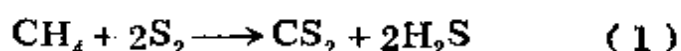
## § 6 烷烃的其它反应

烷烃还能在氯化铝的影响下与各种弗瑞迪-克雷福兹试剂(Friedel-Crafts reagents)作用。例如与醋酐或乙酰氯作用形成酮类，与一氧化碳及氯化氢作用产生酰氯和醛类等。

应当指出的是，氯化铝的作用并不限于将反应基团引进烷烃碳链中，它还能促使发生烷烃的异构化反应和产物的二次反应，实际过程非常复杂，所以这种方法在工业生产中应用不多。

## 一、二硫化碳的制取

甲烷在1000°C左右与硫或硫化氢作用时，能够生成二硫化碳<sup>[11]</sup>。从热力学的角度考虑，它们之间的可能反应，主要的有下面几种：



反应(1)和反应(2)在高于400°C的任何温度下能进行完全，而反应(3)在727°C的高温下仍是不会自动发生的。因此在实际操作中，一般多用硫作原料进行生产。

用硫及甲烷制取二硫化碳的过程如下<sup>[12]</sup>。将气化的硫和99%以上纯度的甲烷混合后，进入一个充有合成白土催化剂的高铬钢反应器中，在670~680°C及1~2大气压下进行绝热反应。硫的用量应比计算需要量多5~10%。由于在这样条件下，甲烷的单程转化率可达85%以上，因此没有必要循环回收。未作用的硫用一种烃类溶剂选择吸收。从吸收塔出来的气体含有90%左右的硫化氢，可通过硫回收设备加以回收。二硫化碳的产率为91~92%。粗产品中含有一些硫醇，重质二硫化物和多硫化物。

这个方法已在工业上广泛采用。二硫化碳的主要销路是用于人造丝工业中，也用来生产四氯化碳和橡胶加工所需的化学制品。

## 二、噻吩的制取

借丁烷与硫在600~650°C的气相反应制取噻吩的方法，雷

斯慕孙(Rasmussen)[13]等曾提出最佳的生产条件是：温度650°C，接触时间0.07秒，用等重量的烷烃和硫，单程转化率50%，快速冷却。反应通过正丁烯及丁二烯的阶段进行；借助于这些不饱和烃的循环，得到50%总产率的噻吩。副反应包括焦油和二硫化碳。莫比尔石油公司(Mobil Oil Co)曾采用这个方法建厂生产[14]。

另一种制取噻吩的方法是烷烃与硫化氢或二氧化硫在催化剂存在下的催化反应，用载在氧化铝上的氧化铬或氧化钼作催化剂，固定床或硫化床都可获得满意的结果[15]。

噻吩也可以用乙烯或丁烯-〔1〕及硫化氢为原料，以氧化铝或改性氧化铝作催化剂，在大约600°C温度下进行反应；还可以用硫及丁二烯为原料在500~650°C时没有催化剂的存在下进行反应而生成。

噻吩是生产药物和杀虫剂的一种中间体。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 Ind. Eng. Chem., 39, 814(1947).
- 〔2〕 Hyd. proc. and Pet. Ref., Nov. 1961, p. 275.
- 〔3〕 Hyd. proc., 56(11), 349(1977).
- 〔4〕 B. I. O. S. 1151.
- 〔5〕 Chem. Eng., June 1966, p. 149.
- 〔6〕 Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, p. 1475.
- 〔7〕 C. I. O. S. 26/2, B. I. O. S. 478.
- 〔8〕 Chem. Eng., July 1965, p. 73.
- 〔9〕 Chem. Eng., Oct. 13, 1975, p. p. 84~85.
- 〔10〕 Hyd. proc., 54(3), 74~78(1975).
- 〔11〕 I. C. I., B. P. 331,734.
- 〔12〕 Hyd. proc. and Pet. Ref., Nov. 1963, p. 154.
- 〔13〕 Ind. Eng. Chem. 38, 376(1946).
- 〔14〕 Chem. Eng. Nov. 1955, p. 106.
- 〔15〕 McCleary et. al., 3rd World Petroleum Congress, 1951, Section 5, p. 49.

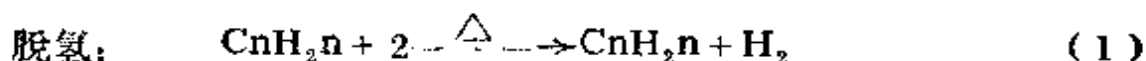


## 第六章 烯烃的生产

### § 1 概述

烯烃是有机合成工业的重要原料,其中又以乙烯、丙烯及丁二烯为最重要。这些烯烃在自然界中含量很少。以前多从焦炉气或炼厂气中提取烯烃,但靠这种方法的供应已远不能满足有机合成工业发展的需要。现在是依靠烃类热解的方法进行大量生产,所用的原料为石油气和液态烷烃。石油气原料主要是乙烷和丙烷,液态烷烃则一切煤油以上的馏分(如柴油、石脑油、瓦斯油等)都可以用,来源广阔[1]。石油气的热解方法比较简单,副产物很少,得到烯烃的产率也较高,液态烃的烯烃产率不如石油气,而且容易在反应管上结焦,但来源丰富,成本便宜,而且热解过程中得到的副产物,有些也是很宝贵的合成原料。特别是液态烃可以远距离输送,建厂地点不受地区的限制,所以许多不产石油的国家,几乎都采用这种原料来生产。本章重点讲述液态烃的热解。

在第二章中讲到烷烃在热解过程中,主要发生两类反应,即脱氢和裂解。



烷烃的热解产物包括烯烃、二烯烃、芳烃及环烷烃等,在较高的温度时并生成炔烃。所得的产物如在反应区内停留时间过长,还会发生分解或叠合等的二次反应。

影响热解的主要因素是温度，接触时间和压力。

裂解时的温度水平可以改变热力学可能发生的反应，增加温度也会大大提高裂解的速度。在二次反应不很严重的情况下，温度对裂解速度的影响可用阿累尼亚斯 (Arrhenius) 方程式来表示：

$$\ln K = - \frac{E}{RT} + \text{常数}$$

式中  $E$  —— 活化能，其数值部分依赖于主要的反应是裂解还是脱氢在50~70千卡/克分子内变动。

裂解具有较低的活化能。温度的另一个作用是影响产物的稳定性。当温度达到1100°K左右时，甲烷、乙烯和苯是最稳定的化合物。因此在高温及接触时间较长的条件下，这些化合物应该是最可能生成的产物。

接触时间的长短能影响二次反应的发生。在实际生产中，不许可接触时间过长，因可能会达到真正热力学的平衡，使主产物及副产物分解成碳和氢。因此，任何热解过程中的单程转化率，最大都不能超过50~70%。温度和接触时间这两个因素在一定范围内又是互为影响的。要想保持同样的热解结果，增高反应温度时可以相应地缩短接触时间；反之接触时间延长时，反应温度就应该低一些。

加大压力能抑制烷烃的脱氢和裂解作用，同时却有利于叠合等二次反应的进行。因为脱氢与裂解都是体积增大的反应，而叠合则是体积缩小的反应。在一个平衡体系的反应中减低压力则反应朝着体积增大的方向进行，所以要获得最大产率的烯烃，降低操作压力或减少烃类的分压是十分必要的。

降低反应压力可以采取减压操作，但是在高温下进行减压，技术上相当困难，也不安全。一般的方法是在裂解原料中添加惰性稀释剂，以降低反应系统中烃类的分压，达到与减压操作同样的目的。工业上常用水蒸气作为稀释剂。这种稀释剂有以下的优点：(i) 水蒸气比较稳定，与烃类一般不发生反应；

(ii) 水的分子量小, 降低烃类分压的作用显著; (iii) 水蒸气的冷凝温度较高(常压时 $100^{\circ}\text{C}$ ), 容易从热解气中分离出来; (iv) 水蒸气能与反应中生成的碳发生水煤气反应,  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ , 从而减轻炉管表面上的结焦现象; (v) 水蒸气能减轻原料中硫化物对炉管的腐蚀作用; (vi) 水蒸气热容量较大, 有利于反应区内温度的均匀分布, 减少局部过热, 借以延长炉管的使用寿命; (vii) 含镍的合金钢管中, 镍铁对烃类的分解反应有催化作用, 水蒸气的存在有助于减少这类反应; (viii) 水蒸气来源丰富, 价格低廉。

水蒸气的加入量随裂解深度的不同而异, 越容易结焦的, 水蒸气用量就应该越多。但过多的水蒸气用量则既消耗了能量又影响设备的生产能力, 而且对裂解反应的有利影响也是有一定局限的。通常各种裂解原料的水蒸气稀释度, 对于石油气类每单位重量原料用水蒸气量为 $0.3 \sim 0.5$ , 液态烃的用水蒸气量较多, 约为 $0.5 \sim 1.0$ 。

改变压力对碳链断裂的位置也有一定的影响, 在较高的压力下, 碳链倾向于在中部断裂, 低压时则多在靠近链的末端处发生断裂。因此要想制取低分子的烯烃, 低压也是比较有利的。

因此可得出结论: 烷烃热解法生产低级烯烃的最佳的反应条件是高温、短的接触时间和低压。

## § 2 烯烃的生产方法

当前烯烃几乎都是在管式炉中热裂解乙烷、丙烷等石油气或是石脑油、轻柴油、瓦斯油等液态烃得到。

### 一、气态烃的热解

气态烷烃的热解, 烯烃产率高, 副产物少, 操作方便, 技术易于掌握, 反应炉中的结焦现象要比液态烃的情况好得多。典

型反应条件为：热解温度，840~870°C；操作压力（表压），0.7~1.25大气压；接触时间，0.5~0.7秒；水蒸气对烃的重量比，0.3~0.4。

在上述反应条件下使乙烷和丙烷进行热解，所得产物的%（重）组成如表6-1所示〔2，3〕，

表6-1 乙烷和丙烷的热解产率，%（重）

热解产物	乙 烷	丙 烷	乙 烷	丙 烷
	转化率60%	转化率90.75%	转化率70%	转化率93.5%
H <sub>2</sub> (氢)	3.70	1.19	4.34	1.20
CH <sub>4</sub> (甲烷)	4.10	24.60	5.95	25.55
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (乙炔)	0.33	0.41	0.40	0.43
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (乙烯)	48.91	34.47	53.73	36.07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (乙烷)	40.00	5.82	30.00	5.89
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (丙炔)	0.09	0.53	0.15	0.56
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (丙烯)	1.12	14.60	1.95	13.15
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (丙烷)	0.18	9.25	0.29	6.50
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (丁二烯)	0.51	1.50	1.02	1.74
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (丁烯)	0.26	1.00	0.48	1.08
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (异丁烯)	0.06	0.04	0.10	0.04
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (丁烷)	0.03	0.03	0.07	0.03
C <sub>5</sub> ~C <sub>6</sub> (碳五~碳六)	0.12	1.09	0.28	1.09
C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> (碳六~碳八)	0.04	1.57	0.10	1.70
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (苯)	0.49	3.02	0.95	3.28
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (甲苯)	0.05	0.64	0.13	0.77
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (二甲苯)	0.03	0.54	0.06	0.77
>C <sub>9</sub>	.....	0.20	.....	0.24
总，%	100.00	100.00	100.00	100.00

从上表可以看到，乙烷最佳的转化率是在60~70%内，超出这个范围，乙烯的产率将急剧下降。因此大多数工厂都把乙烷的转化率限制在70%以下，虽然这将增加分离乙烷的费用，但从总的经济指标来说还是有利的。丙烷的最佳转化率可以达到90%左右。正是由于这个原因，有许多工厂把乙烷和丙烷分开热解。

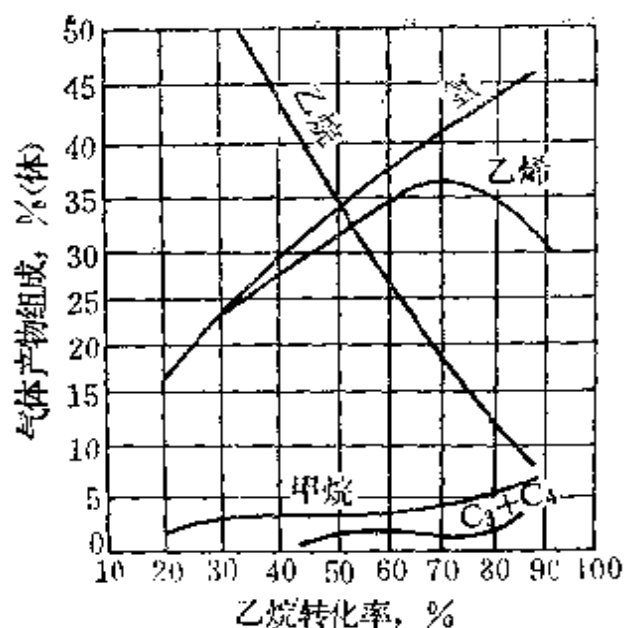
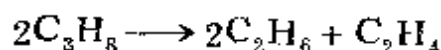


图6-1 乙烷热解转化率对产物组成的影响

乙烷和丙烷的热解转化率对产物组成的影响表示在图6-1及图6-2中。

从理论上来说，乙烷热解时应该完全生成乙烯和氢，但在实际情况下，即使达到100%的转化率，乙烯的体积百分数也不能超过37%。丙烷的热解则既形成乙烯和甲烷的裂解反应，也发生形成丙烯和氢的脱氢反应；根据

舒德(Shutt)的意见，约有63.5%丙烷按裂解反应进行，30%按脱氢反应进行，其余6.5%则按下式发生分解：



乙烷的脱氢比较困难，因此在选择热解的条件时，乙烷应在比丙烷较高的温度下进行。至于乙烷-丙烷混合物的热解，则选择的条件必须使足够的乙烷发生脱氢作用，以免未变化的饱和烃循环利用时，引起乙烷比例的突然增长。另外从产物气体中分离出烯烃应尽可能完全，因循环气中有烯烃

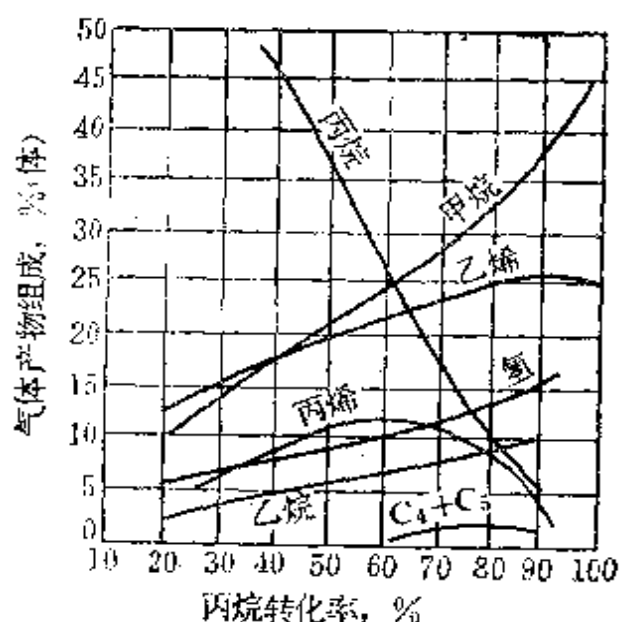


图6-2 丙烷热解转化率对产物组成的影响

存在将导致液体产物的生成，并在裂解管中增加焦炭的沉积。目前典型的操作条件是：乙烷的热解温度为  $840^{\circ}\text{C}$ ，丙烷为  $800^{\circ}\text{C}$ ，乙烷-丙烷混合气则约为  $780^{\circ}\text{C}$ 。

为了提高乙烷和丙烷的利用率，埃斯皮诺(Espino)和薛尔温(Sherwin)曾提出了一种催化裂解的新方法[8]。这种方法能使乙烯的产量提高5%，所增加的利润足可补偿催化设备的费用而有余。它们还以热解法和催化裂解法同样生产50万吨乙烯及10万吨丙烯为例进行了对比。计算结果表明，催化裂解可节省原料费用400万元，除去催化设备的投资不到100万元外，至少增加了300万元的收入。不过他们所用的催化剂没有具体说明，只提到这是一种易得的物质，能与原料气形成均相体系，用乙烷-丙烷混合气作原料，不需改装原有的热解设备，是合理利用乙烷和丙烷比较有效的方法。

## 二、 液态烃的热解

液态烷烃的热解条件基本上与气态烷烃类似，通常多在  $750\sim 800^{\circ}\text{C}$  的温度内进行，可以得到相当原料重的14~23%乙烯。目前新型热解炉的设计，大多倾向于提高操作的温度，借以增加乙烯的收率。例如把温度升高到  $900^{\circ}\text{C}$  左右，可使乙烯的收率增至原料重的27~30%。雷登斯坦(Lightenstein)[4]从反应动力学的观点出发，认为在较高的温度下(例如  $1050^{\circ}\text{C}$ )将更有利于烯烃的生成，并使形成焦炭的缩合反应下降。他设想如果把稀释水蒸气的用量比减少到0.5公斤/公斤烃以下，热解温度增至  $1050^{\circ}\text{C}$  左右，乙烯的产率可高达32%，丙烯的产率则在8~18%内变动。不过在这样高的温度条件下，所用的热解炉就必须用特种合金制成，炉型设计也需要加以相应的改进，操作上会增加许多困难。升高温度的其它影响是增加甲烷和氢的比例和减少  $\text{C}_4$  馏分的产量。同时  $\text{C}_4$  馏分的组成也随温度而有所变化，温度较高时，丁二烯的比例将增加，变化的程度与所用原料的性质有关[5]。

液态烃的高温热解比石油气容易结焦，特别是操作条件失调时，这种现象尤其严重，甚至被迫停产。为了保证热解过程的持续进行，必须解决以下几个问题：(i)如何将反应物料迅速加热到700°C以上的高温，并不断供给反应所需热量，即解决传热和供热问题；(ii)控制热解过程中焦炭的生成，并能有效地清除生成的积炭使生产持续进行；(iii)解决高温物料的急冷，保证极短的停留时间；(iv)提供合适的耐高温的设备材料。

现在已有各种不同的解决方法：传热和供热的问题，可用烟道气或明火加热，将热量通过反应器的器壁传给反应物；或是通过固体或液体载热体使反应物迅速加热；或是加入过热蒸汽直接加热。防止结焦的办法主要是添加水蒸气稀释剂使其与积炭发生水煤气反应将其除去。耐高温设备材料也已解决。生产工艺中应用最广泛、技术最成熟的是管式炉的裂解方法。

由于液态烃的来源不同，组成复杂，只能从它们的热解过程中来研究，在一定范围内升高反应区的温度以提高烯烃（主要是乙烯）的产率。正烷烃组分最有利于获得高产率的乙烯，转化率高，气体产物中乙烯的比例比较大。支链烷烃虽也可得到相当高的转化率，但甲烷和其它轻组分的比例，以及丙烯的比例都比正烷烃的高。环烷烃的转化率一般要低得多，它的主要好处是增加丁二烯的产率。液态烃中高含量的芳烃显然也会减少烯烃的产率。许多科学工作者对于各种液态烃热解时的经济指标进行了详细的研究[6~10]。

各种烃类(包括石油气)热解产物的典型数据列于表6-2中，以便于对比。

衡量热解的结果，主要是考虑乙烯产率，乙烯对乙烷的比值和丙烯对丙烷的比值等。气体中烯烃与烷烃的比值对于气体分离设计很重要。比值越大，越容易分离。这样，液态烃热解产物的分离似乎要比石油气的容易些。

尽管原料价格不断在增长，但由于工艺技术的不断提高，

表6-2 各种烃类热解产物的组成, % (原料重)

原 料	乙 烷	丙 烷	轻柴油	石脑油	瓦斯油
温 度	830°C	800°C	790°C	760°C	745°C
H <sub>2</sub> (氢)	3.0	0.9	0.9	0.9	0.8
CH <sub>4</sub> (甲烷)	7.4	26.4	11.2	12.7	11.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (乙炔)	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (乙烯)	42.9	32.2	24.0	24.0	22.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (乙烷)	37.3	6.8	2.1	5.0	2.1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (丙烯)	2.3	11.9	16.1	19.7	11.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (丙烷)	0.9	10.8	0.5	0.5	0.6
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (丁二烯)	1.1	2.8	9.3	9.8	10.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (丁烯)					
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (丁烷)					
> C <sub>5</sub>	4.5	8.0	35.7	27.2	40.4

产品的成本还是下降。这不仅反映工艺改进,也是生产规模迅速扩大的结果。欧洲在1960年以前,每年生产5万吨乙烯的工厂,已经算是大厂了,但是到了1970年以后,每年生产25万吨乙烯,也只能算是中等规模的工厂,一般都以30~50万吨或更大的规模进行生产。技术上的改进表现在热解炉余热的回收利用,以及采用操作简便价格低廉的离心压缩机,使裂解气压缩的规模得以扩大。

无论哪种烃类为原料,其热解产物常是分离成三种主要的馏分:(i)气体馏分包括所有低于C<sub>5</sub>的产物;(ii)汽油馏分,这是沸点从10°C至大约200°C的液体产物;(iii)燃料油馏分。本章只讨论有关气体产物的问题。在汽油及燃料油中也含有相当数量的烯烃,但是由于存在着许多异构物,不适于再作为生产各种烯烃的来源。汽油馏分中含有多量芳烃则可作为制苯车间制取芳烃的原料,也可以回到热解炉再裂解成气体产物或直接作燃料使用。但燃料油不能循环裂解,只能作为蒸汽过热炉及锅炉燃料用,其中轻质组分可用作制苯原料。



### 三、 烷烃热解的设备

#### 1. 卧式管式热解炉

热解是一个强烈吸热的反应，即使是吸热较少的裂解反应，每克分子烃也需要大约18千卡的热。又由于反应气体停留在反应区的接触时间极短，因此将面临着这样的问题，如何才能很短时间把大量热从一种气体迅速传给另一种气体，这是石油化学工业中的关键性问题。采用辐射传热的方式基本上解决了这个困难。这种裂解设备称管式裂解炉，外壳用耐火材料砌筑，炉体被一堵挡墙（也称火墙，由耐火砖砌成）分隔成两部分，其中装有燃料喷嘴的部分称辐射室，与烟道相通的另一部分称对流室。反应管由耐高温的合金钢制成，借U型弯头互相串连起来。前一部分安装在对流室内，称对流段或对流管，后一部分安装在辐射室内，称辐射段或辐射管。原料烃从对流段进入管内，在对流室预热后，流至辐射室进行迅速加热。燃料经喷嘴射入辐射室内燃烧，放出的热通过直接辐射使管内的反应气迅速加热至热解所需的温度。燃烧生成的烟道气在辐射室提供大部分所需热量后，再进入对流室，向对流管供热，待其温度大大降低后，通过烟道和烟囱排空。裂解炉的结构如图6-3所示。

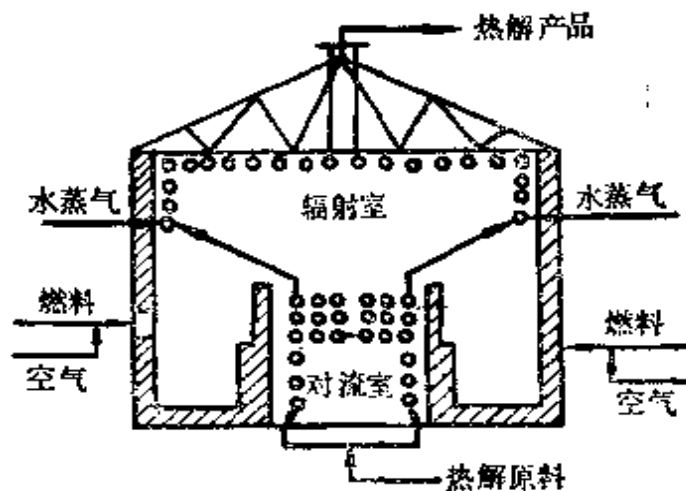


图6-3 管式裂解炉结构简图

图中所示为双面辐射的结构，这对于管子的保护有显著的改进。在实践中也有把反应管垂直安装的，这样可保证更有效的加热，并能调节管子的各段温度，借以实现最佳的热解作用。

## 2. 倒梯台型管式炉

在管式炉的发展中有一种倒梯台型倒火焰管式炉，其结构如图6-4所示。这是一种可用于裂解煤油、柴油的竖管裂解炉，辐射段炉管单排垂直安装，烧嘴轴线与辐射段炉管轴线平行，烧嘴火焰的方向是朝下的，炉体的侧壁截面呈倒梯台形，故称倒梯台型倒火焰管式炉。

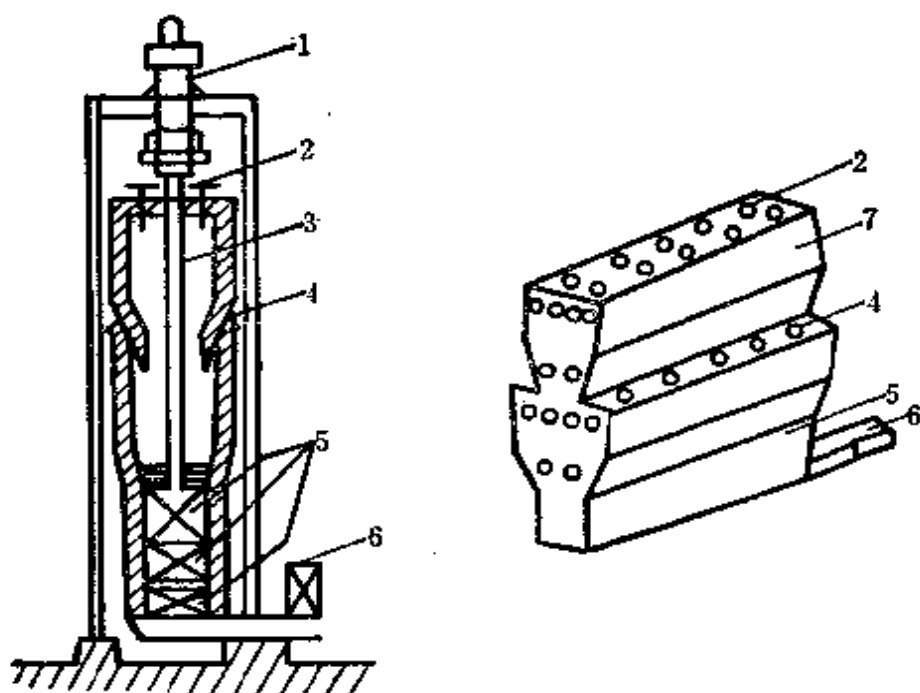


图6-4 倒梯台型管式裂解炉结构示意图

1—急冷热交换器；2—炉顶烧嘴；3—裂解炉管；4—炉侧烧嘴；5—对流段；6—烟道；7—炉体

在倒梯台型的裂解炉中，对流段与辐射段炉管的管径和形状不同。辐射段由7根反应管组成其中1、2、3、4四根管子是椭圆管，管壁厚13毫米，分二列并流，然后再合并到串联着的5、6、7三根圆管。对同样截面积而言，椭圆管具有比普通圆管较大的传热表面积，因此传热快，生产能力较高。

炉管垂直排布的好处是高温状态的炉管仅承受轴向的应力，因此同样强度的管子，垂直排布与水平排布相比，可以承受较高的温度。水平排布的炉管，在高温下容易弯曲，为此需要吊钩、壁管架等支撑附件，这些附件与炉管承受同样的高温，也需用合金钢来制造，这就要消耗大量的耐高温合金钢。当炉管垂直排布时，吊钩可隐埋在炉顶耐火材料中，所处温度大大低于炉膛温度，因此可容许采用其它的材料。其次，单排炉管受双面辐射，也可使炉管周向及轴向的温度分布更为均匀。

烧嘴为长焰烧嘴，安装在炉顶和炉侧。这种燃烧器可以混烧重质液体燃料和气体燃料。重质液体燃料在倒向火焰中能充分燃烧，避免了卧式燃烧喷嘴漏油及燃烧不完全的弊病，并且结合内倾斜的炉膛，借以克服长焰燃烧器加热不够均匀的缺点。分别在炉顶和炉侧安装烧嘴，能在倾斜的炉壁上构成贴壁火焰和高温火墙，辐射传热面很大，使加热更为均匀。反应管壁温度可达 $960\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。

选择适当的炉管材料是一个十分重要的问题。这种材料除具有耐高温性能和大的高温机械强度外，还应该具有很高的耐腐蚀性和良好的导热性能，而且对焦化反应没有催化作用。在极高的温度下铁和镍都能促进焦炭的形成，不适于用作炉管材料；后来研究成功了采用高铬合金钢，例如HK-40(25Cr/20Ni)铬镍合金钢<sup>(15)</sup>。这种管材可以在 $1200^{\circ}\text{C}$ 的高温下操作，有良好的耐腐蚀性能和导热性能，对焦化反应没有催化作用，乙烯的收率很高，可达26%以上，生产能力也比其它材料的管子大，但价格比较昂贵阻碍了它的普遍应用。事实上对于裂解条件比较缓和的场合，并不一定需要这种昂贵材料，选用奥氏体合金钢或含钼钢也就可以了。

热解过程中必须考虑的问题是：(i)如何合理利用由烟道气和热解产物带出的热量，借以提高过程的热效率；(ii)如何迅速冷却产生的热解气，以防止二次反应的发生。在现代的工业生产中多与废热锅炉和高压蒸汽发生系统相配合，既可回收

大量的废热，产生热解过程所需的稀释蒸汽和其它用途的高压蒸汽，又能达到迅速冷却的目的。这是综合利用热能很理想的方法。管式炉热解的简要工艺流程如图6-5所示：

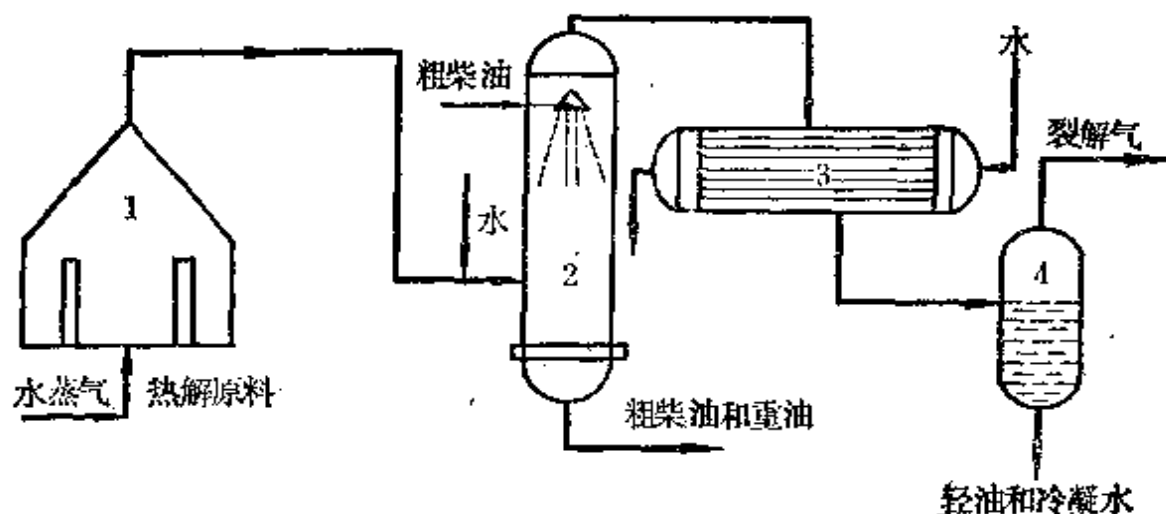


图6-5 管式炉热解工艺流程简图

1—管式炉；2—急冷塔；3—换热器；4—油气分离器

由新鲜气态烃及循环烷烃组成的热解原料气，经预热并与水蒸气混合后，进入管式炉的对流室排管中。在这里预热至所需的温度，同时发生部分热解作用，然后送到辐射室的排管，最终完成热解反应。从排管中出来的高温热解气立即被冷却，以防止发生二次反应。冷却作业可依次先用水急冷（在大型热解装置中，大多增设一个或几个废热锅炉进行急冷，并利用烟道气和热解物料的热量产生水蒸气），继之用油急冷，使气体温度最后降至40℃左右。这时由热解生成的液体产品（重油）被冷凝下来，与水一道在油气分离器中与热解气分开。热解气送至分馏系统进行分离和提纯。

#### 四、含油污水的处理

在裂解过程中总有含油污水产生。直接水冷裂解气流程中的急冷水与稀释水蒸气冷凝液都是这些含油污水的来源，必须加以适当的处理，使其无害于人民。目前的处理方法主要有吸

附、沉降、隔油、过滤、凝聚、活性污泥、臭氧氧化、焚烧等。图6-6表示一种污水处理方法的流程简图。

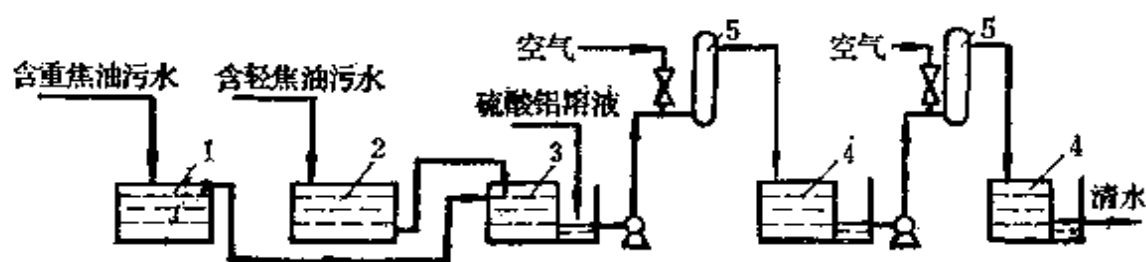


图6-6 含油污水处理流程示意图

1—重焦油沉降池； 2—轻焦油沉降池； 3—波纹板隔油池；  
4—浮选池； 5—溶气罐

含重焦油或含轻焦油的污水分别进入重焦油沉降池或轻焦油沉降池，经分层分离出大部分的重焦油和轻焦油后，将仍含少量轻焦油的污水一同送至波纹板隔油池，进行快速分离；污水进入波纹板后，细小轻油珠上浮到波峰处，并开始在波峰处逐渐聚集成大的油珠，沿板上移浮于水面，由于波纹的间距较小（20~50毫米），大大缩短了细小油珠上浮的时间和距离，因此能较快地将50~150微米的细油珠分离出来。波纹板隔油处理后的污水仍含有乳化油，不能被隔油池所分离，需要再经浮选处理。其方法是污水流入一小池内，并向池中连续投加0.01%左右浓度的硫酸铝液作为凝聚剂，使乳化油凝聚成油珠，并借离心泵将污水加压至2~5公斤/厘米<sup>2</sup>，然后送入溶气罐中；采用泵后加气的方法，将空气溶于污水中达到饱和状态，然后使污水在浮选池中突然降至常压，这时溶于水中的空气就以极小的气泡释放出来。在气泡上升的过程中，污水中的悬浮物质（如细小的油花及其它杂质）就粘附于气泡的表面而上浮，以达到油水分离的目的。经过一次溶气浮选后的污水再以同样的方法（但不加凝聚剂）进行第二次溶气浮选处理，污水中的含油量可降低到5~20毫克/升。得到的清水经最后的砂滤和水质稳定，可再返回裂解系统中循环使用。这既可节约用水又可消除

污染，是综合利用、保护环境的一项根本性的措施。

也可以把上述经过预处理的污水，在排放前施行生物氧化法处理，使污水在氧的存在下，借助于好氧微生物的作用，将污水中含有的有机污染物质降解成简单无害的化合物，使污水得到必要的净化。进一步的深度净化可再用活性炭吸附法和臭氧氧化法进行处理。

### § 3 其它的热解方法

管式炉的缺点是热解所需的热量依靠炉管的管壁传入，因此热解的条件就受到管子材料的限制，而且借管壁传热的方式较难满足迅速升温的要求。另外，热解过程中析出的焦炭沉积在管壁上，需要定期停工除焦，特别是当热解原料的分子量较大时，结焦的现象相当严重，除焦的周期就更为频繁。直接加热的方法已有各种不同的工艺过程，效率很高，但设备比较复杂，辅助用品也较多。因此只有某些企业所采用，这里只作简要的叙述。

#### 一、凯洛格(Kellogg)蒸汽热解法

此法的特点为加热的方式依靠过热蒸汽(930°C)与原料烃的直接混合供给的。这样使用热解原料的范围就比较宽，不仅可以用乙烷、丙烷、丁烷及石脑油，也可以用重汽油、柴油甚至更重的馏分。此法热解的结焦现象不严重，烯烃产率较大而烷烃的含量则很低，因而在各个同碳数的馏分中，烯烃对烷烃的比值较一般的热解方法为高，有利于以后的分离和提纯。此法的缺点是需要大量的蒸汽。

#### 二、卵石炉热解法

在探求更好的加热方法上，主要目的是研究出形成焦炭时不发生故障的办法。这就能够用较高的温度来进行热解，并使

重质烃也能用热解法加工。菲利浦石油公司(Phillipo Petroleum Co.)的卵石热解炉法就是适应上述的要求而设计的。

卵石热解炉由耐火石砌的两个圆筒构成，其中的一个安装在另一个的上面，并用直径约17.7厘米、也用耐火材料制成的管子连接起来。上部圆筒为预热炉，下部圆筒为反应炉。直径约1厘米的硅石球先在预热炉内用烟道气加热至所需的温度，然后借自重逐渐移向反应炉，热解原料气由反应炉的下部通入，使灼热的石球与原料气逆流接触。经过热解反应后石球进入一个中间容器，被热空气吹升到上面的预热炉内预热，再借自重回到反应炉中。于是石球在两个圆筒之间循环运转，进行连续的热解作业。石球的移动速度用一个控制阀加以调节。加热石球所用的烟道气是在围绕预热炉的环室内借煤气和空气在0.35大气压下燃烧而得。

反应后的气体用急冷法降温到200~300°C，然后进行加工。在预热炉的下端和反应炉的上端之间须保持一个压力差，以防止烟道气与热解气的混合。在两个圆筒之间还吹入水蒸气，以产生上下两个方向的气流，在反应炉的石球排出管中也须造成一蒸汽流，使热解气远离热空气。

采用此法得到的热解结果是很突出的。以正丁烷的单程转化率为例，当反应炉的石球入口温度为943°C时能高达90%。如果就正丁烷的热解来比较一下卵石炉和管式炉的操作情况，卵石炉中乙烯的收率要比管式炉大63%。

### 三、移动床热解炉法

这是一种从移动床催化裂解法演变出来的方法，与卵石热解炉的操作原理基本类似。两者的主要区别在于：在移动床热解炉中，石球上的焦炭在预热炉中被烧除，因为煤气燃烧是直接发生在预热炉中进行的；而卵石热解法所用的预热气则是在另一个燃烧室中发生的，因此它不能烧除石球上的焦炭。此外，移动床热解炉中的石球用升降机输送，而不是用空气升举。

移动床热解炉适用于石油气的热解，也适用于液态烃的热解。例如，它既可以用来热解乙烷和丙烷制取乙烯，也可用来热解液态烃制取各种烯烃和芳烃。如果在温度更高和接触时间更长的情况下进行热解，则芳烃含量甚至能高达90~95%，可见这个方法是相当灵活的，只要选用最适宜于每个过程的操作条件，就能由同一种原料得到各种不同的产品。

乌斯特罗(Wustrow)和克拉兹(Kratz)[9]曾按移动床热解法的原理在比较低的温度下对石油蒸余残油进行了中试的热解试验。他们的主要目的是力求制出有价值的烯烃和低沸点芳烃。实验结果表明，热解所得的烃类产率是相当可观的，约占进料重量的40%，其中约有一半是乙烯，而且甲烷的生成量并不多。这样，从每吨进料油中可以制出400公斤的烃类，其中有200公斤乙烯和85公斤低沸点芳烃。他们在试验中还发现：热解产品的烯烃组成随原料烃中氢含量的增多而增加；芳烃的产率则随操作温度的升高而增大。

#### 四、再生炉热解法

再生炉法主要的设备由两个以耐火石砌筑的并流换热炉构成，其中经常有一个炉子用煤气或燃料油灼烧至白热，然后向炉中通入水蒸气，使其过热到1100°C。原料烃蒸汽和过热水蒸气一同送入一个热至850°C的热解炉中进行热解反应。当炉温降到815°C时，就切换到第二个热解炉，同时将第一个再行升温。蒸汽加热炉也同样按照这种方法进行操作，整个过程都是自动化的。每一个再生周期约为6分钟，炉内的压力以恰能克服阻力为度。这个方法具有很好的适应性，操作温度可从560°C到1000°C，反应时间可从1秒到几分钟；各种烃类如粗柴油、粗煤油、粗汽油甚至原油都可用作热解原料；既可用于制取烯烃和炔烃，也可用来同时制取烯烃和芳烃。在第二次世界大战期间，此法曾被用来生产丁二烯和乙炔。

再生炉法的缺点是温度波动较大。在热解之初，很容易产



生深度裂化而析出焦炭(每10公斤原料可达1.2公斤),后期又可能产生轻度裂化而引起不完全的反应。为了保证裂化程度的均一性,必须采用短的裂解周期和再生周期,尽可能减少严重的结焦现象,并获得较高的产率。

热解过程的是否均一,对于要求高度芳构化的操作条件来说,可以通过两项测定来判断。一项是测定液体产物中不可磺化物的含量,另一项是测定焦油中的游离炭含量。最适宜的条件应是全部液体产品都能成为可磺化物,即芳烃类。同时在焦油中几乎不含游离炭。只有在这样情况下才算是热解过程达到恰到好处。

### 五、赫司特(Hochster)焦球热解法

此法用直径5~12毫米的焦球作载热体,是由西德的赫司特染料公司首先试验成功的。它曾被广泛用来热解原油、石油蒸余残油和其它原料以制取所需的烯烃。

焦球在加热炉内间接热至650~750°C,将预热好的热解原料喷射到焦球上使其发生反应。原料烃喷到焦球上的过程是在一个安装于加热炉下面的混合室内开始的。反应生成的焦炭就在此处析出,并在紧接着的反应器内完全沉积在焦球上。从反应器引出的热解气预先在一急冷器中用循环重油急冷,然后进入分馏塔进行分离。焦球则继续向前移动,进入蒸汽吹出区,并由此移至升举器中,借鼓风机送出热气体的压力提升到焦球分离器。焦球从分离器出来,经过筛分机除去因磨损而生成的粉尘,进入中间容器,然后再送至焦球加热炉。夹带着焦炭碎粉的气体在旋风除尘器中净化后,经鼓风机又返回升举器。为了避免过热,焦球加热炉是一群用循环烟道气加热的管束;这些管子是用铬钼钢制成的。

### 六、砂子沸腾床热解法

此法采用0.4~1.2毫米的细砂粒作载热体。它的主要设备

是砂子热解装置，由热解反应器、砂粒气升管、贮砂箱和旋风分离器等所组成。热解原料可用气态烷烃，也可用液态石油馏分。原料烃预先在蒸发器中加热到 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，与适量过热水蒸气混合后，一同进入热解反应器的下部，与热至 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的热砂相遇，就很快被加热到热解所需的温度。由于原料气的上升力，把向下流的热砂粒吹起，形成‘沸腾层’，同时就发生热解反应。砂粒的温度经热解的强烈吸热作用约下降 $100^{\circ}\text{C}$ ，从反应器底部沿导管落下，再被 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的烟道气加热，然后经砂粒气升管吹升至贮砂箱。热解时生成的焦炭在吹升过程中被烟道气烧尽。烟道气从贮砂箱上部排出，砂粒则从箱的下部落到热解反应器，完成了一次循环。气体产物很快离开反应器，进入旋风分离器，分出被带出的砂粒后，立即通过废热锅炉和急冷器，把气体迅速冷却到 $150^{\circ}\text{C}$ 左右，使其不能发生二次反应。然后送至电除尘器，再一次除去夹带出来的细砂粒，并继续在冷却器中用水冷却到 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。冷凝得到的油-水混合液，在油-水分离器中将轻油和中油与水分开；未被冷凝的气体产物，则送去分离以制取烯烃。

为了获得较高产率的烯烃，热解的接触时间以控制在 $0.3\sim 0.5$ 秒为宜。如果接触时间过长，虽有利于芳烃的生成，但容易发生二次反应，使一部分 $\text{C}_2\sim \text{C}_4$ 烯烃转变成甲烷、乙烷、重油和焦炭，这对烯烃的制取是不利的。还应该指出，从热解器出来的反应气体，须先在旋风分离器中除去带出的砂粒，然后进入废热锅炉和急冷器。这样热解气就要在高温下停留好几秒钟，不可避免地会发生一些上述的二次反应。为了防止这种副反应的发生，可以用汽油蒸气喷入热解器顶部，尽快地把热解气急冷至 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，使其基本上不发生二次反应，同时烯烃的产率还可以提高 $9\sim 18\%$ 。

砂子热解法首先由西德洛奇-鲁尔气体公司 (Lurgi-Ruhr gas Co.) 试验成功，并在1960年前后正式建厂生产。由于这个方法具有原料范围广，产品种类多，温度范围宽等优点，因此

曾在西德广泛采用。

## § 4 热(裂)解气的分离

烷烃裂解得到的气态产品是一个多组分的混合气，其中主要含甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷以及 $C_4$ 、 $C_5$ 的烯烃和烷烃，此外还有氢和少量炔烃、硫化物、一氧化碳，二氧化碳、水分、惰性气体等杂质，其具体组成视裂解原料、裂解方法和裂解条件不同而异。

要从裂解混合气中得单一烯烃，并根据工业上的要求，使之达到一定的纯度，这种操作过程称为裂解气的分离。

分离方法的选择可根据裂解气的组成、生产规模、纯度要求等因素加以确定。目前工业上常采用的方法有深冷分离、中冷分离、油吸收分离等方法，此外还有分子筛吸附、活性炭吸附、半透膜分离、络合物分离等方法。

深冷分离法是在 $-100^{\circ}\text{C}$ 或更低的温度下将裂解气中的氢和甲烷以外的其它烃类全部冷凝下来，然后利用各种烃类的不同相对挥发度，借精馏法在适当的温度、压力条件下把各个组分逐一分离。这种方法采用了 $-100^{\circ}\text{C}$ 以下的深冷系统，故称为深冷分离法。它适宜于较大规模的生产，其技术经济指标先进，产品回收率高，质量好，但投资大、流程长、动力设备多，而且需用耐低温合金钢。

如对产品纯度要求不高，工业上也采用 $-50^{\circ}\text{C}$ 左右的中冷分离法，以获得纯度40~60%的产品。例如分离裂解气时，可以得到40%纯度的乙烯和60%纯度的丙烯。

油吸收分离法是利用裂解气各组分在吸收剂中的溶解度不同，先使各个组分溶解在吸收剂中，然后借精馏法把它们逐一分离出来。这个方法实质上是一种吸收与精馏互相结合的过程，故又称吸收-精馏法。该法一般使用 $-30^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ 的低温，流程简单，动力设备不多，只需要少量合金钢，上马快，

适宜中、小型石油化工厂采用，但技术经济指标和产品纯度不如深冷分离法。

深冷法和油吸收法是目前石油化学工业上采用的两种主要分离方法，其中又以深冷法的应用最为广泛。在用深冷法分离裂解气时，需要进行一系列操作处理，这些操作过程及其相互关系如图6-7所示：

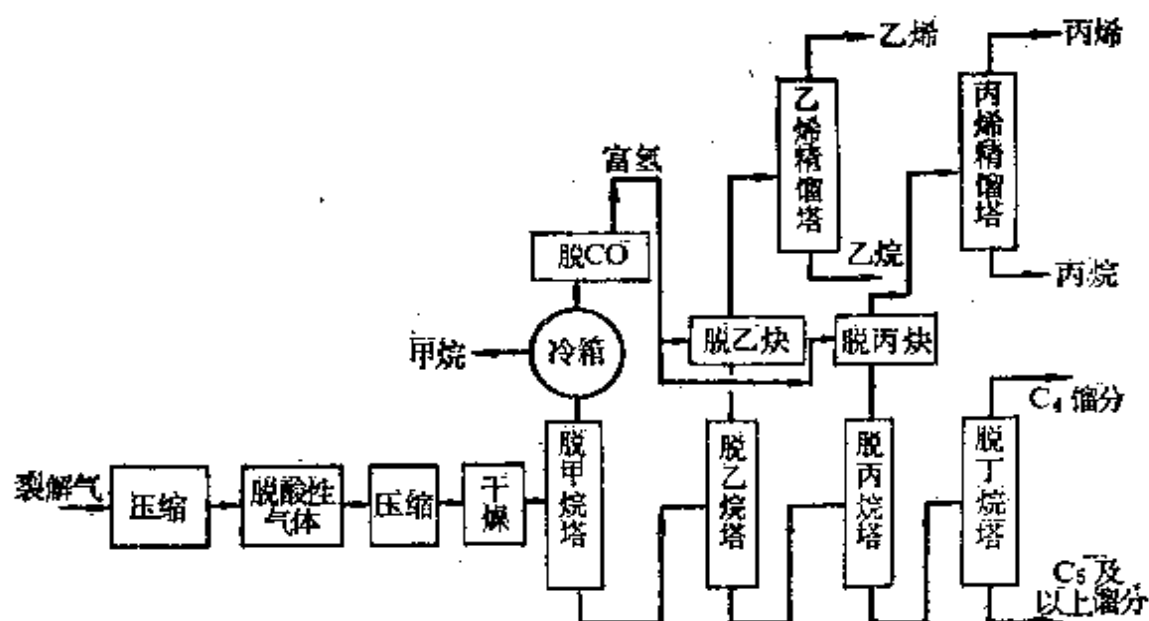


图6-7 深冷分离操作过程示意图

图6-7流程中各操作的位置容许有所变动，各精馏塔的顺序也可以调整，这样就构成不同的深冷分离流程；但无论各操作的顺序如何，概括起来，都是由三部分组成的。

### (一) 气体净化

为了排除对后继操作的干扰，必须预先除去裂解气中含有的酸性气体(主要指硫化氢和二氧化碳)、水分、炔烃、二烯烃、一氧化碳等杂质。硫化氢能腐蚀设备管道，使干燥裂解气用的分子筛缩短使用寿命，使以后净化和合成用的催化剂中毒。二氧化碳则会在低温操作的设备中结成干冰，堵塞设备和管道。水在低温下也会凝结成冰；在常压和高压下，水还能与

轻质烃生成白色的水合物晶体，如 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等，影响正常生产。在深冷分离中，对裂解气中的含水量限制很严，要求裂解气的露点在 $-70^\circ\text{C}$ 以下，含水量2ppm左右。裂解气中常含有2000~5000ppm的乙炔，还有少量的丙炔和丙二烯。乙烯中若有乙炔存在，会影响产品纯度，当乙烯作为聚合原料及合成原料时，少量乙炔会使各类催化剂中毒，并影响产品性能。同时原料气在使用过程中，乙炔会逐渐积聚，导致发生爆炸。同样丙炔和丙二烯的存在则影响丙烯的纯度。一氧化碳会造成选择加氢催化剂中毒。因此裂解气在进入精馏分离系统之前，必须先经过脱酸性气体、脱水、脱炔、脱一氧化碳等操作过程。

## (二)压缩和冷冻

石油裂解气的分离过程是在压力和低温下进行的，这是深冷分离的必要条件。因为低级烃类的沸点都很低，在常温下是气体，要使它们冷凝下来进行分离，在常压下就要冷却到很低的温度，而且设备都要用耐低温合金钢制造。加大压力，可以提高分离的操作温度，从而节约了低温能量和耐低温钢材，而且可以用普通的冷冻剂甚至用冷水来进行冷却。例如丙烯在常压下的冷凝温度为 $-47.7^\circ\text{C}$ ，当加压至20大气压时，冷凝温度升高到 $+37.1^\circ\text{C}$ ，这时就可用冷水来冷却了。裂解气经加压冷却后，会产生部分冷凝液，其组成主要是水和重质烃，这样还可以减少后继干燥和低温分离的负担。增大压力也不是没有限制的，因为加压虽有利于烃类的分离，但同时也提高了对设备材料强度的要求，加压还能使烃类的相对挥发度降低，增加分离困难。因此在深冷分离中应考虑采用经济上合理、技术上可行的适当压力，一般为35~39大气压左右。

除此之外，裂解气经压缩后，温度升高，某些烯烃尤其是丁二烯之类的二烯烃，在较高的温度下容易聚合和结焦。这些生成的聚合物和结焦物会堵塞压缩机阀片和磨损气缸，或沉积

在叶轮上，同时升高温度还会使压缩机润滑油粘度下降，使运转不能正常进行。为了避免升温过高，常采取多段压缩和段间冷却的方法。根据深冷分离对裂解气的压力要求，工业上多采用三段至五段的压缩。裂解气的净化处理常与压缩过程结合进行，统称为裂解气的预处理。

### (三) 低温精馏分离

这是深冷分离的核心，各种组分的分离以及烯烃产品的精制，都是通过一系列的精馏塔来实现的。在石油裂解气的分离过程中，包括有脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔、脱丁烷塔、乙烯精馏塔、丙烯精馏塔等。所谓脱甲烷塔乃用以脱去甲烷及比它更轻组分( $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ )，同样脱乙烷塔则用以脱除乙烷及更轻组分如乙烯、乙炔、甲烷、氢等；乙烯精馏塔是使乙烯与乙烷分离精制乙烯的塔，丙烯精馏塔则是精制丙烯的塔，余类推。

## § 5 热(裂)解气的预处理方法

上节提到裂解气的预处理包括压缩、净化等过程，以便排除对后继操作的干扰。兹分别加以说明。

### (一) 裂解气的压缩

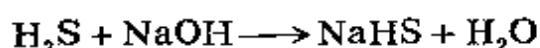
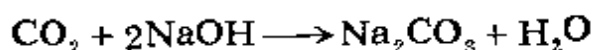
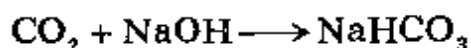
为了防止裂解气在压缩过程中升温过高，常采用多段压缩的方法。即气体经第一段压缩后，温度升高，将压缩气体经换热器冷却降温并分出凝液，然后进入第二段压缩，出来的气体再经冷却分离而进入第三段压缩，以此类推。于是从每段出口的气体温度，都不至超过规定的范围，以防止烯烃发生聚合作用。由于每次压缩时出口压力( $P_2$ )与进口压力( $P_1$ )之比( $P_2:P_1$ )即压缩比都较小，因此压缩气体的温度升高也就不会很大(压缩气的出口温度随压缩比的增大而增高)，这样既便于控制压缩气体的温度，还可以节省压缩功的能量，效率也有所提高。

所用的压缩机按压缩方式可分为两类：一类是容积式压缩机，依靠工作容积的周期性变化进行气体的压缩，属于这类的主要有往复式和回转式压缩机；另一类是速度式压缩机，依靠工作机构的高速运动而压缩气体，属于这类的主要有离心式压缩机和轴流式压缩机。在裂解气的深冷分离中，常采用往复式压缩机和离心式压缩机，其中尤以离心式压缩机具有效率高，输气量大，可以长时间连续运转，气流稳定均匀，装置紧凑，制造成本低等优点，并能与蒸汽透平机组合，使乙烯生产中副产的蒸汽有效的利用，因此发展很快，广泛用于大型的深冷分离。

## (二)酸性气体的脱除

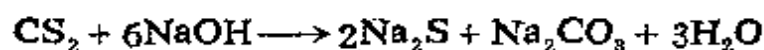
酸性气体主要指二氧化碳、硫化氢和少量有机硫化物，如硫氧化碳(COS)、二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、硫醇(RSH)、噻吩(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)等。二氧化碳主要由裂解炉管中的积炭与水蒸气的作用生成，烃类、硫氧化碳和二硫化碳等在高温下也能与水蒸气作用生成二氧化碳。硫化氢的来源部分由裂解原料带入，部分则由原料中的有机硫化物在高温裂解过程中与氢发生反应而生成。

工业上一般用物理吸收与化学吸收相结合的方法，在吸收塔中同时除去二氧化碳和硫化氢。常用的吸收剂有加压水、苛性钠溶液、乙醇胺溶液、N-甲基吡咯烷酮等。根据裂解气中的酸性气体含量、净化要求以及酸性物质与吸收剂是否回收等因素选用吸收剂。目前最常用的是以苛性钠溶液为吸收剂的碱洗法。酸性气体与苛性钠溶液相遇发生下列反应：



各种有机硫化物则转变成水溶性的钠盐而被除去，反应如下：





碱洗操作在碱洗塔中进行，裂解气自下而上，碱液自上而下，气、液逆向接触，以提高其吸收效率。碱洗温度控制在30~50℃内，碱液浓度10~15%，循环使用至很低浓度(2~3%)时再行调换。

碱洗塔为分成2~4段的板式塔(也可用填料塔)，图6-8表示碱洗工艺流程的简图。塔身分成三段。压缩至10大气压的冷却裂解气，经换热器加热至50℃左右后，送入塔的最下段，用上面流下的稀碱液(3%)进行洗涤。然后裂解气上升到塔的中段，再用浓碱液(10%)进一步洗涤，使酸性气体吸收完全。经两次碱洗的裂解气最后进入塔的上段，用水喷淋，除去夹带的碱液微粒并降低温度，再经分液罐除去水雾，送入干燥器进行脱水。

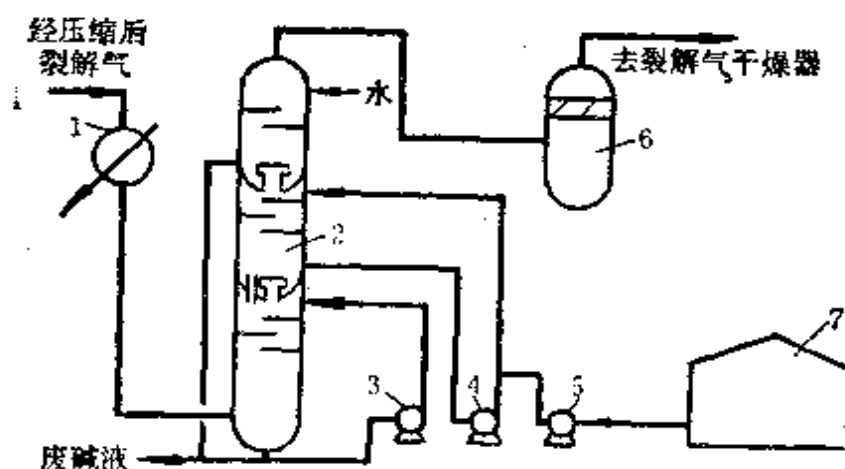


图6-8 碱洗脱酸性气体工艺流程简图

1—换热器；2—碱洗塔；3—稀碱液循环泵；4—浓碱液循环泵；5—碱液补充泵；6—碱洗分液罐；7—碱液贮槽

### (三) 脱水(深度干燥)

工业上脱除水分的方法很多，主要的为冷冻脱水法和固体吸附法。冷冻脱水法是将气体通过一系列温度愈来愈低的冷却器，借冷冻剂逐步把气体冷却到低温，使水气凝结析出。当温



度降低到 $-45^{\circ}\text{C}$ 时，气体中含水量可低达 $0.04$ 毫克/升，冷凝下来的水分，凝集在冷却器管壁上，可加热将其脱除。冷却器须有多套轮换使用。

固体吸附法是使气体通过装有固体吸水剂(也称干燥剂)的干燥器中，气体中的水分就被干燥剂吸附而达到深度脱水的目的。工业上常用的干燥剂有硅胶、活性氧化铝、分子筛等，其中分子筛的脱水效率特别高，是气体干燥中的一种高效干燥剂。

用分子筛作为脱水吸附剂，具有容量大、吸附快，对高流速及水含量很低的气体，仍有相当大的吸附能力，并可使气体的露点低达 $-70^{\circ}\text{C}$ 左右。因此在石油裂解气的干燥中广泛被采用。一般多选用 $3\text{ \AA}$ 、 $4\text{ \AA}$ 分子筛作为干燥剂。

分子筛吸附水分是一个放热过程，因此低温有利于吸附过程的进行。分子筛的吸水能力与其它干燥剂一样，也有一定的限度，当分子筛空穴大部分被水占满时，吸附能力就会显著下降，分子筛需要再生。分子筛的干燥再生工艺流程如图6-9所示。

分子筛填充在干燥器中，一般都设置二个或多个干燥器，以

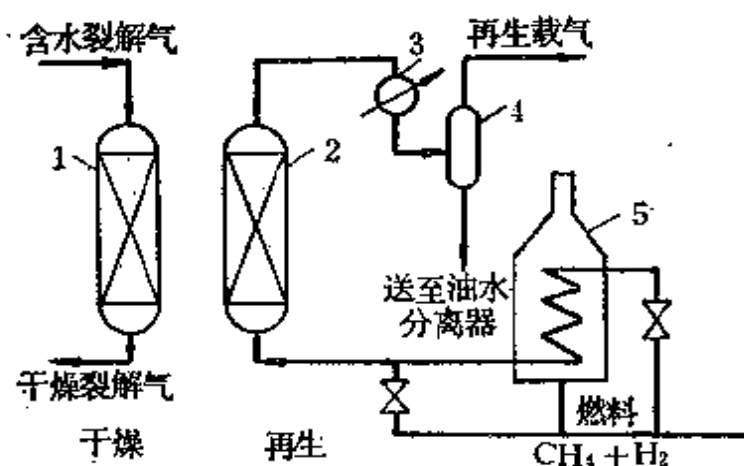


图6-9 分子筛干燥再生工艺流程

1—1号干燥器；2—2号干燥器；3—冷却器；4—分离器；  
5—再生炉

便交替使用。干燥时，被冷却到常温或更低的裂解气，自上而下通过分子筛层；当分子筛的脱水效果降低到一定程度后，立即切换到再生过程。再生时，先通入一定量的水蒸气称为“增湿”，利用水蒸气的强烈吸附性，置换吸附在分子筛空穴中的烃类。然后自下而上通入加热的甲烷-氢馏分，开始温度应稍低，以免在脱除水分和烃类的过程中，发生烃类可能的聚合；然后逐渐升温到 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，借以除去残余的水分。再生完成后，用干冷的甲烷-氢馏分自上而下进行吹洗，待分子筛层冷到所需的吸附温度后，重新使用。

裂解气干燥是预处理中的一个重要步骤。这一过程应放在压缩和脱酸性气体之后，因压缩过程中可以除去大部分的水和重质烃，这样就能够减轻干燥剂的负荷，同时避免重质烃对干燥剂的沾污。脱酸性气体时会引进水分，所以也应在干燥之前进行。

在深冷分离中，如果已有水合物结晶生成，并发生了“冰塔”现象，可加入能降低水的冰点和促使水合物晶体溶化的物质，如甲醇、乙醇等来解冻。

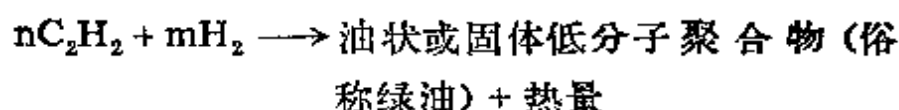
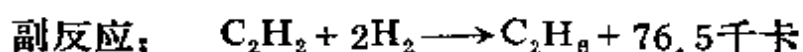
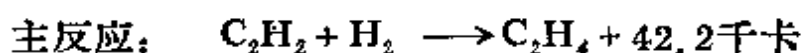
#### (四)脱炔烃和脱一氧化碳(甲烷化)

裂解气中乙炔的脱除不能采用一般的精馏方法。现在工业上广泛采用的是溶剂吸收法和选择催化加氢法。溶剂吸收法是选用适当的溶剂将裂解气中的乙炔溶解吸收，然后在回收溶剂的过程中，将被吸收的乙炔解吸出来加以回收，溶剂则循环使用。具有工业意义的溶剂主要有丙酮、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯等。

溶剂吸收法由于设备比较紧凑，过程比较简单，而且上述各种溶剂对乙炔的溶解能力都相当大，特别适用于处理乙炔含量较多的气体。但溶剂吸收法的外加溶剂容易污染产品，处理费用也较高，这是它的主要缺点。

当生产规模较大，裂解气中炔烃含量又不多，不需要回收

炔烃，都采用选择催化加氢法<sup>[12]</sup>。这个方法是在催化剂的存在下，使炔烃加氢生成烯烃。它的优点是会使裂解气和烯烃馏分带入任何新杂质，工艺操作简单，又能将有害的炔烃变成产品烯烃。乙炔加氢时发生下列反应：



用于选择加氢的催化剂有两类：一类为镍-铬-钴系催化剂（包括钼酸钴、钼酸镍）；另一类是钯系催化剂，工业上的脱炔以采用钯系催化剂为多。这是加氢选择性很强的催化剂，它对各种烯烃、炔烃类加氢的难易程度为：丁二烯 > 乙炔 > 丙炔 > 丙二烯 >> 乙烯。因此在适当的条件下，有可能使炔烃加氢生成烯烃，而不使烯烃发生进一步的加氢或控制在很低范围内。

影响选择加氢的主要因素是温度、炔烃浓度、氢分压和接触时间，而又以温度为最重要。在一般情况下，温度愈高，催化剂的活性也愈大，但选择性下降，烯烃损失增多，因而反应温度通常都控制在能保持催化剂一定活性时的最低温度。从保证出口气体的炔烃浓度达到要求的条件出发，反应温度可随着催化剂活性的变化而有所不同，开始时催化剂的活性最大，可采用最低的容许温度；随着催化剂活性的下降，逐渐提高反应温度来控制选择加氢的进行。氢气分压高，加氢温度可以低一些。一般来说，炔烃浓度愈高，氢气过量愈少，加氢选择性愈好。

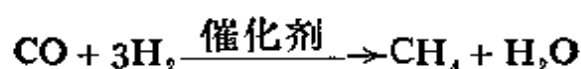
催化加氢的反应条件随催化剂种类的不同而有较大的差异，大致的范围是：温度40~260°C，压力5~35大气压，氢与炔烃的分子比4~12:1，空速500~5000小时<sup>-1</sup>。

丙炔和丙二烯的脱除，可采用同样的方法，因C<sub>3</sub>馏分中常含有少量的C<sub>4</sub>烃，为防止高温下C<sub>4</sub>的聚合，影响加氢催化剂

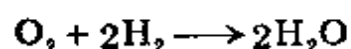
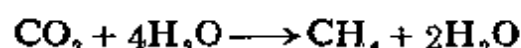
的使用寿命，除采用气相催化加氢外，有时也采用低温液相加氢。

在丙炔、丙二烯含量较低的情况下，适当增加丙烯精馏塔的塔板数并采用较大的回流比，也可使丙炔、丙二烯随同丙烷从塔釜排出，而从塔顶收集不含炔烃、二烯烃的丙烯成品。

催化加氢所需的氢气，往往就来自分离甲烷与氢时得到的富氢。这种副产气体为含有70~90%的氢，其中杂质除甲烷组分外，还有少量从裂解过程中带来的一氧化碳，而一氧化碳的存在会造成加氢催化剂的中毒，因此必须从富氢中除去。去除的方法是令富氢气体通过镍系催化剂，使一氧化碳转变成甲烷，其反应如下：



在发生主反应的同时还发生下述副反应：



$\text{CO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 也是富氢馏分中可能存在的微量杂质。

上述过程称甲烷化反应，其实质就是除去富氢馏分中的 $\text{CO}$ 等杂质，使氢气得以净化。

甲烷化反应一般采用镍系催化剂，在压力为30大气压、温度300~380°C及空间速度500~5000小时<sup>-1</sup>的条件下进行。富氢经甲烷化反应处理后，一氧化碳含量可低至10ppm。

## § 6 制 冷 过 程

深冷分离中，不仅需要把石油裂解气压缩到一定压力，而且还必须降温到-100°C以下的温度，也就是说，需要向裂解气提供低于环境温度的冷冻剂和冷量。这种获得冷量的过程称为制冷过程。常用的制冷方法有：冷冻循环、节流膨胀和膨胀机膨胀等多种，而以前二种方法应用最多。

## 一、冷冻循环制冷

低于环境温度的冷却称为冷冻。冷冻循环制冷包括蒸发、压缩、冷凝、节流等四个基本过程。兹以氨冷冻系统为例加以说明，其制冷流程如图 6-10 所示。

### 1. 蒸发

氨在低压蒸发器中沸腾蒸发成氨气，所需热量从进入蒸发器的被冷物料中吸取。由于液氨在低压下的沸点很低，例如 1.2 大气压时的沸点为  $-30^{\circ}\text{C}$ ，使被冷物料冷却到接近  $-30^{\circ}\text{C}$  的温度。

### 2. 压缩

将低压低温的氨气通过压缩机压缩，使氨气压力升高。

### 3. 冷凝

高压氨气的冷凝点较高，例如当氨气加压到 15.3 大气压时，它的冷凝点是  $40^{\circ}\text{C}$ ，因此在冷凝器中可用普通冷水进行冷却，使氨气液化，液化时放出的热由冷水带走。

### 4. 节流

把高压的液氨通过膨胀阀降压到例如 1.2 大气压，此时一部分液氨迅速气化，由于节流膨胀发生很快，气化所需的热量来不及从周围环境中吸取，而只能取自液氨本身，于是形成了低压低温的气、液混合物。液氨在蒸发器中又重新开始下一次的低压蒸发吸热，反复循环操作。

氨通过上述四个基本过程构成了冷冻循环。这个过程不能自发进行，必须从外界输入压缩功，因此是消耗了机械功以获得冷量。氨只是冷冻循环中完成热转移的一种工作介质，称为冷冻剂，也称工质。控制了液氨的蒸发压力也就控制了液氨的气化温度，可根据需要利用压力与温度的对应关系，确定出不同的冷冻要求。

制冷温度是由冷冻剂的物理化学性质决定的。例如，液氨节流降低到 1 大气压进行蒸发，只能得到  $-33.4^{\circ}\text{C}$  的温度，当降压

到0.11大气压，虽可以得到 $-70^{\circ}\text{C}$ 的低溫，但氨在负压下操作是相当困难的，所以要想得到 $-100^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度，就必须利用其它的工质。在石油化学工业的深冷分离中，最常用的冷冻剂是丙烯和乙烯，这些物质都是石油化工厂本身的产品，用它们作冷冻剂可就地取材，而且得到的制冷溫度，足可满足深冷分离的要求。乙烯、丙烯的沸点(冷凝点)与压力的关系列于下表：

由上表可以看到，在正压操作条件下，用丙烯作冷冻剂可得 $-40^{\circ}\text{C}$ 的低溫，用乙烯作冷冻剂可得 $-100^{\circ}\text{C}$ 的低溫。

当丙烯压缩到19公斤/厘米<sup>2</sup>·时，其冷凝点(沸点)为 $45^{\circ}\text{C}$ ，很容易用水冷却使之液化。但用乙烯作冷冻剂时，由于乙烯的临界溫度为 $9.5^{\circ}\text{C}$ ，在临界值以上的

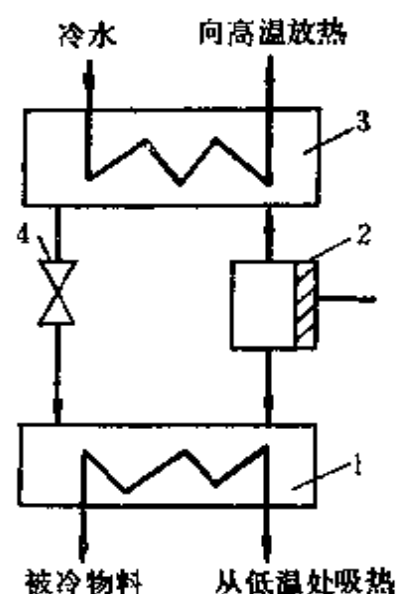


图6-10 氨压缩制冷系统示意图

1—氨蒸发器；2—压缩机；  
3—冷凝器；4—膨胀阀

表6-3 乙烯、丙烯的沸点与压力的关系

乙 烯		丙 烯	
压力, 公斤/厘米 <sup>2</sup>	沸点, $^{\circ}\text{C}$	压力, 公斤/厘米 <sup>2</sup>	沸点, $^{\circ}\text{C}$
1.00	-102.8	1.25	-43
1.08	-101	1.44	-40
4.39	-75	2.90	-23
7.40	-62	6.50	2
18.3	-32	10.3	20
30	-25	19	45

溫度，不论加多大压力都不能使之液化，因此就不能用普通的冷水进行冷却，而必须采用一种低于 $9.5^{\circ}\text{C}$ 的冷冻剂，例如用氨或丙烯来冷却。在实际的制冷操作中，常把氨或丙烯的冷冻循环与乙烯的冷冻循环结合起来，组成一个复迭制冷的体系，

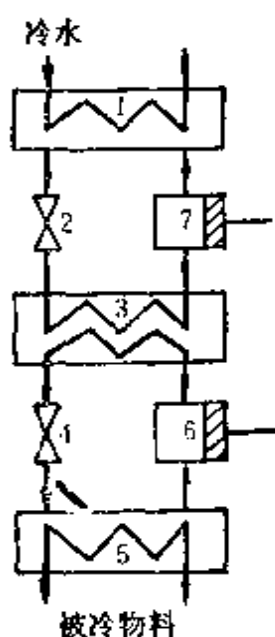


图6-11 乙烯丙烯复迭制冷示意图

1—换热器2；2—丙烯膨胀阀；3—复迭换热器；4—乙烯膨胀阀；5—换热器1；6—乙烯压缩机；7—丙烯压缩机

其中乙烯与丙烯的复迭体系，应用更为广泛。其过程如图6-11所示。

在乙烯-丙烯复迭制冷循环中，冷水在换热器2中向丙烯供冷，带走丙烯冷凝时放出的热量，使丙烯冷凝。液化丙烯通过膨胀阀节流膨胀产生的低温，在复迭换热器中向高压气态乙烯供冷，带走乙烯冷凝时放出的热量并使乙烯冷凝。液化乙烯又经节流降压、降温在换热器1中将物料冷到 $-100^{\circ}\text{C}$ 左右。应该指出的是复迭换热器既是液态丙烯的蒸发器，又是气态乙烯的冷凝器。由于丙烯的蒸发温度比乙烯的冷凝温度低，因而这个制冷循环是可能实现的。

乙烯、丙烯冷冻循环时的压缩也与裂解气的压缩一样分成多段进行，即可节省压缩功的消耗，还能从不同压力的各段换热器中，引出 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ 、 $-60^{\circ}\text{C}$ 、 $-75^{\circ}\text{C}$ 等各级冷冻剂用于深冷分离流程的不同部分。同时多段压缩中冷凝时排出的热量，又往往被用来作为热剂，这就使能量的利用更为经济合理。

## 二、节流膨胀制冷

所谓节流膨胀就是高压气体通过一个节流阀迅速地膨胀到低压，由于膨胀过程进行得很快，来不及与外界发生热交换，可以近似地看作是绝热过程，因此膨胀时所需的能量，只能由自身供给，从而导致温度的下降，这种变化称为节流效应。

石油裂解厂中各种常见的气体如甲烷、乙烯，丙烯等进行节流膨胀时均可降温。但氢气只有处在 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下时，节流膨

胀才能降温，在 $-80^{\circ}\text{C}$ 以上进行节流膨胀，温度反而上升（节流膨胀效应为负值）。这个温度称为倒转温度。

氢气、甲烷、乙烯在 $-100^{\circ}\text{C}$ 左右时，都能产生节流冷却效应。深冷分离中常用高压低温的氢、甲烷及液态乙烯的节流膨胀来获取很低的温度。例如，氢或甲烷在 $-99^{\circ}\text{C}$ 及31.6大气压的条件下进行节流膨胀使之降压至6.4大气压，能够产生 $-140\sim-142^{\circ}\text{C}$ 的低温。

节流膨胀制冷的过程，在脱甲烷塔的分离操作中经常应用。

如果膨胀是在膨胀机中发生的，则气体在膨胀时由于推动膨胀机作了功，内能下降更多，温度也就降得更低，所以使用膨胀机的制冷能力是比较大的。但是节流膨胀过程简单，应用节流膨胀阀，则可以不用运动部件，因此生产上仍以采用节流膨胀阀为多。

## § 7 深冷分离

裂解气中所含的各种低级烃可在高压、低温条件下，通过精馏的方法，将它们逐一加以分离。分离过程总是先按碳原子的数目分成各个碳数相同的烃馏分，然后再分同一碳原子数的烯烃和烷烃，这些分离操作都在一系列的精馏塔中进行。

各精馏塔在深冷分离中的位置可以有所变动，从而构成不同的分离流程。当精馏塔的位置是按分离烃类的沸点从低到高顺次排列的称为顺序分离流程。如果裂解气首先进入脱乙烷塔，先将所有组成为 $\text{C}_2$ 以下和 $\text{C}_2$ 以上两个馏分，然后进一步进行分离的称为前脱乙烷分离流程。如果裂解气首先进入脱丙烷塔，先将各个组成为 $\text{C}_3$ 以下和 $\text{C}_3$ 以上两个部分，然后进行分离的称为前脱丙烷分离流程。无论采用哪一种流程，压力最高、温度最低的精馏塔总是脱甲烷塔。脱甲烷塔是深冷分离中关键的一个塔，它的分离效果的好坏和操作条件的合适与否，直接影响着整个流程的分离效果和能量的消耗，必须特别注



意。此外为了获得高纯度的乙烯和丙烯产品，乙烯精馏塔和丙烯精馏塔也是极为重要的。

### (一)影响脱甲烷塔操作的因素

脱甲烷塔的作用是从裂解气中分离出甲烷和氢气。理想的脱甲烷塔应该是，一方面使塔顶尾气中的乙烯含量尽可能减少，以提高乙烯收率；另一方面又要使塔釜中的甲烷量尽可能地低，以提高乙烯产品的纯度。与此同时，还要尽量降低能量的消耗。影响乙烯损失的主要因素是原料气中甲烷/氢的比值与脱甲烷塔的温度和压力。

(1)原料气组成的影响。原料气中  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  的比值对乙烯损失影响很大。这是因为氢气和其它不凝性气体的存在，降低了甲烷的分压，影响了甲烷在塔顶液化的条件。因此在一定的压力和温度下，必须有一部分乙烯和乙烷存在以满足塔顶露点的要求。当原料气中  $\text{CH}_4$  对  $\text{H}_2$  的比值较大时，脱甲烷塔顶部尾气中的乙烯量就少些。

(2)压力和温度的影响。增大压力和降低温度均有利于减少乙烯的损失。但是压力增大时，能使甲烷与乙烯的相对挥发度降低，使组分不易分离；要达到同样的分离效果，必须增加塔板数和回流量，从而增加了耐低温材料和冷量的消耗。降低温度可减少尾气中的乙烯损失，并使甲烷-乙烯的相对挥发度增大，对分离是有利的，但塔顶温度首先受到冷冻剂最低温度的限制。用乙烯作冷冻剂，最低温度只有  $-101^\circ\text{C}$ ，要得到更低温度，就必须用甲烷制冷，否则一定量的乙烯损失是不可避免的。

### (二)提高乙烯收率的措施

为提高乙烯的收率，常应用节流膨胀制冷原理，使脱甲烷塔顶部尾气自身节流膨胀以进一步降低温度，借以回收乙烯，并同时富集氢气。所得的富氢气体可以供催化加氢脱炔之用。

脱甲烷塔顶部尾气节流膨胀制冷，一般可获得  $-130 \sim -160^{\circ}\text{C}$  的低温，用以处理甲烷、氢尾气，可使乙烯损失降低到 1% 以下。在实际生产中，常把节流膨胀阀、高效板式热交换器、气液分离器等低温设备封闭在一个用绝热材料制造的箱子中，称为冷箱。

按冷箱在流程中放置的位置，可分为前冷（又称前脱氢）和后冷（又称后脱氢）两种。所谓前冷是把冷箱放在脱甲烷塔之前用来处理塔的进料，后冷是冷箱放在脱甲烷塔之后处理尾气，以减少乙烯的损失。由于前冷流程在原料气进入脱甲烷塔前就通过逐级冷凝，分除了部分氢气，增大了甲烷对氢的分子比，提高了塔的分离效果；而且逐级冷凝的结果，还可以节省低温冷冻剂和减轻塔的负荷，所以常比后冷流程优越。不过前冷流程也带来了流程复杂、自动化要求高等问题。因此有些工厂也有采用后冷流程的。

### （三）乙烯精馏塔和丙烯精馏塔

乙烯塔和丙烯塔是用来生产乙烯和丙烯的，操作的好坏直接影响着产品的质量和产量。由于乙烯-乙烷、丙烯-丙烷之间的相对挥发度都较小，分离相当困难；尤以丙烯-丙烷的相对挥发度很小，分离也更为困难。在石油裂解气的分离系统中，丙烯精馏塔是板数最多，回流比最大的一个塔。

乙烯精馏塔和丙烯精馏塔的操作条件是根据各个工厂的生产能力、原料组成、设备投资以及对产品质量的要求等具体情况综合考虑决定的。

通常进入乙烯塔和丙烯塔的  $\text{C}_2$  和  $\text{C}_3$  馏分是经过加氢脱炔处理以后送来的，往往带有少量的甲烷及氢气，在分离中会随同乙烯和丙烯一起由塔顶逸出，影响产品的纯度。为此，在乙烯塔和丙烯塔之前，需要分别装置一个第二脱甲烷塔和第二脱乙烷塔。从这两个塔得到含乙烯和丙烯 80% 左右的粗乙烯和粗丙烯，可用作化工原料或循环回到压缩系统中。

当 $C_2$ 和 $C_3$ 馏分中的甲烷、氢含量不大时，也可不设第二脱甲烷塔和第二脱乙烷塔，而在精馏塔采用侧线出料的方法来避免甲烷、氢混入产品中。例如将 $C_2$ 馏分送入乙烯精馏塔进行分离时，可从塔顶附近第七、八块板处的侧线引出高纯度的乙烯，塔顶出来含少量甲烷、氢的粗乙烯回压缩系统。丙烯塔也是一样。这种侧线出料的优点在于简化了流程和设备，减少了能量消耗。但由于侧线出料，一个塔起二个塔的作用，这就要求有较高的自动化程度和稳定的操作条件。

## § 8 深冷分离的典型流程——乙烯的生产

大型的乙烯工厂多采用管式裂解炉进行生产。管式炉为短停留时间(SRT型)裂解炉，并使用了一台裂解乙烷的管式炉与之配套，借以提高乙烯的产率。它的工艺流程如图6-12所示[13]。

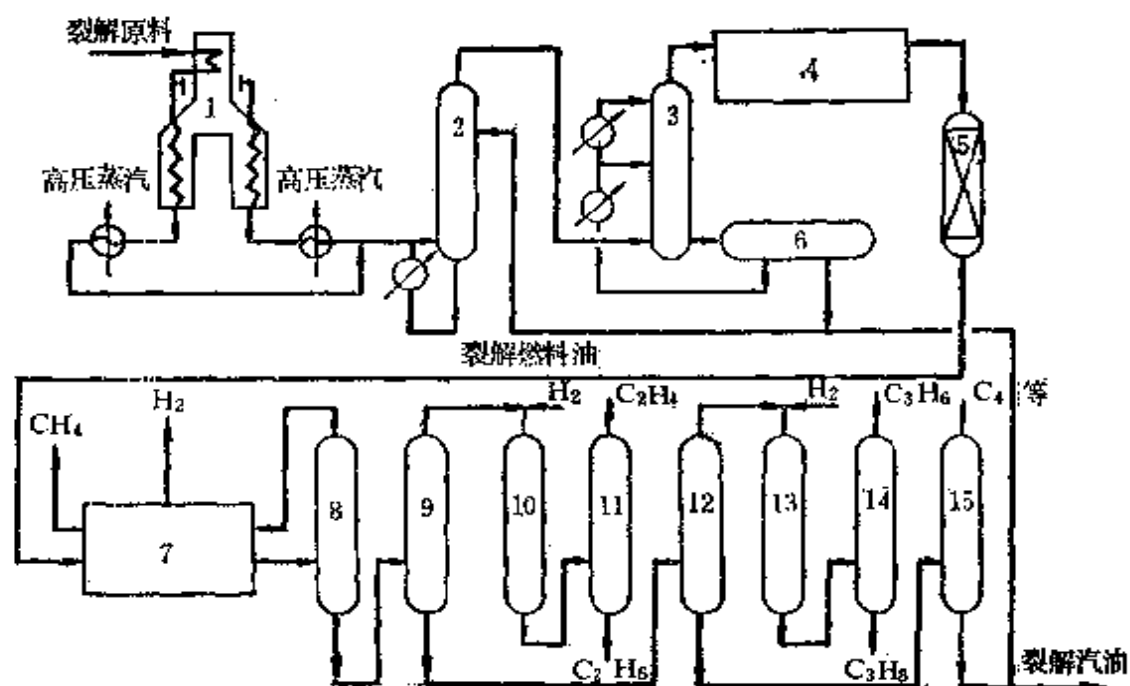


图6-12 乙烯生产工艺流程示意图

- 1—裂解炉；2—油洗塔；3—水洗塔；4—压缩及脱酸性气体系统；  
5—干燥塔；6—贮槽；7—冷箱及氢气分离系统；8—脱甲烷塔；9—  
脱乙烷塔；10—脱乙炔塔；11—乙烯精馏塔；12—脱丙烷塔；13—脱丙炔  
塔；14—丙烯精馏塔；15—脱丁烷塔

裂解气的冷却采用废热锅炉配合急冷器、油洗塔、水洗塔的两器、两塔系统。为了减少污水处理量，还设置了稀释蒸汽发生系统，使冷凝分离出来的急冷水，重新发生稀释蒸汽。

裂解气借高压深冷法进行分离，采用多段压缩、经碱洗、脱硫、干燥、脱炔然后精馏分离的顺序流程，过程如下。

### (一) 裂解过程

原料烃(石脑油或轻柴油)经换热器预热至 $150^{\circ}\text{C}$ ，并按50~75%(重)的比例加入稀释蒸汽，所得油、气混合物进入裂解炉，在 $790\sim 800^{\circ}\text{C}$ 温度及0.5秒时间内完成热解反应后，立即送至废热锅炉进行急冷。

由脱乙烷塔返回的乙烷，经回收冷量并气化后，按30~50%(重)比例混加稀释蒸汽，进入乙烷裂解炉(图中未画出)，在 $830\sim 850^{\circ}\text{C}$ 及0.7秒时间内完成热解反应，也立即送入废热锅炉中急冷。

由废热锅炉出来的裂解气，通过急冷器进一步冷却后送入油洗塔，经塔顶汽油回流冷却至 $110^{\circ}\text{C}$ 进入水洗塔。塔釜急冷油一部分用泵送至急冷油换热器和急冷油预热器冷却，另一部分送至汽提塔进行汽提。轻质油返回油洗塔，重质油则用泵送出，经换热器冷却后送入贮槽，供作燃料之用。

裂解气在水洗塔冷却至 $40^{\circ}\text{C}$ 后送去压缩。在冷却过程中，裂解气内冷凝分离出稀释蒸汽和部分汽油馏分。

### (二) 压缩及脱酸气过程

由水洗塔出来的裂解气进入一段吸入罐，经气液分离后，凝液用泵送回水洗塔，气体则进一段压缩机进行压缩。出口气体经一段冷却器冷至 $35^{\circ}\text{C}$ ，进入二段吸入罐，再经气液分离器进行分离。分离出的凝液含水和油，水相返回水洗塔，油相则用泵打入汽油汽提塔进行汽提，以除去水分而得汽油产品。气体进压缩机二段压缩，压缩后的出口气体经二段冷却器冷却

后，进三段吸入罐进行气液分离。得到的凝液返回二段吸入罐，气体再进行三段压缩。出口气体经三段冷却器冷却后，进三段排出罐进行气液分离。分离出的凝液返回三段吸入罐，气体则经换热器略微加热后送至碱洗塔脱硫。碱洗脱硫后的裂解气进入四段吸入罐，经气液分离后，凝液返回水洗塔，裂解气进压缩机四段压缩。出来的压缩气体进四段冷却器冷却，再经五段吸入罐进行气液分离，所得凝液的水相返回水洗塔，油相则送至凝液汽提塔。分出凝液后的裂解气进压缩机进行五段压缩，压缩到大约 37 大气压的出口气体经冷却器水冷及丙烯冷却，再用脱甲烷塔釜液冷却至  $-15^{\circ}\text{C}$ ，最后进五段排出罐进行气液分离。分出凝液后的气体送至干燥器干燥，所得凝液经冷水加热后进入凝液闪蒸塔。闪蒸出来的气态物料返回五段吸入罐，而液相则送至凝液汽提塔进行汽提处理。汽提出的气态烃返回四段吸入罐，塔釜液态烃则减压送至脱丙烷塔。

### (三) 干燥过程

冷却到  $-15^{\circ}\text{C}$  的裂解气送入干燥器进行干燥。裂解气干燥器共两台，一台使用，一台再生，用  $3\text{ \AA}$  分子筛作干燥剂，使裂解气的露点达到  $-70^{\circ}\text{C}$ 。当分子筛的吸附能力明显下降时应立即进行切换。在正常情况下，可每 24 小时切换一次。干燥后的裂解气送去进行深冷分离。

### (四) 分离过程

#### 1. 脱甲烷塔系统

干燥后的裂解气经乙烯塔中间再沸器、脱甲烷塔中间再沸器、乙烷蒸发器、丙烯冷却器逐级冷至  $-37^{\circ}\text{C}$  后，进入脱甲烷塔进料第一分离罐。分出的凝液送至脱甲烷塔的中段塔板，气体则先经冷箱冷却，再经乙烯冷却器冷至  $-72^{\circ}\text{C}$ ，进入第二分离罐。分出的凝液进脱甲烷塔上段某塔板，气体经冷箱进一步冷至  $-90^{\circ}\text{C}$ ，再经乙烯冷却器冷至  $-99^{\circ}\text{C}$  后送入第三分离罐。

分出的凝液进入脱甲烷塔更上面的塔板，气体则进另一冷箱深冷至 $-130^{\circ}\text{C}$ ，然后送入第四分离罐。分出的凝液经冷箱回热至 $-103^{\circ}\text{C}$ 后进脱甲烷塔顶部附近的塔板，气体则经第三个冷箱进一步深冷至 $-165^{\circ}\text{C}$ 后送入氢、甲烷分离罐。分离出的氢气返回冷箱，依次回收冷量并热至 $30^{\circ}\text{C}$ 之后送入甲烷化系统，得到的凝液则经节流膨胀后作为 $-165^{\circ}\text{C}$ 的冷冻剂返回冷箱，依次回收冷量并回热至 $30^{\circ}\text{C}$ ，作为低压甲烷产品。

脱甲烷塔的进料为上述四个分离罐中分出的凝液，在塔压32大气压左右，塔顶温度 $-96^{\circ}\text{C}$ 、塔釜温度 $7.4^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行深冷分离。塔顶气体经顶部冷凝器冷凝后送入回流罐进行气液分离。气体返回冷箱，经依次回收冷量并回热至 $30^{\circ}\text{C}$ 后作为高压甲烷产品。

液态甲烷分为两股，一股经回流泵送至塔顶作回流，另一股经节流膨胀作为进料的冷剂，最后回热至 $30^{\circ}\text{C}$ 作为中压甲烷产品。

从氢、甲烷分离罐出来的氢气，回收冷量后，先经预热再用高压过热蒸汽热至 $280^{\circ}\text{C}$ 左右，送入甲烷化反应器进行甲烷化反应，脱除氢中含有的一氧化碳。除去 $\text{CO}$ 之后的 $\text{H}_2$ ，经冷却、干燥后供作催化加氢之用。

脱甲烷塔塔釜用丙烯气加热，温度控制在 $7.4^{\circ}\text{C}$ 左右，釜液送脱乙烷塔进行分离。

## 2. 脱乙烷塔及催化加氢脱炔烃系统

脱乙烷塔操作压力为28大气压，塔顶温度控制在 $-74^{\circ}\text{C}$ 左右，塔顶馏出物借丙烯冷冻剂部分冷凝后送至回流罐进行气液分离。冷凝液返回塔顶作回流。气体则经加热后与氢混合进入 $\text{C}_2$ 加氢反应器的第一催化床，使大部分乙炔加氢成乙烯。反应后的气体经段间冷却后再进第二催化床，至乙炔合格为止。气体经冷却后送入绿油塔，在此用乙烯塔中段抽出的 $\text{C}_2$ 馏分从塔顶向下喷淋以洗除加氢反应后含有的绿油。所得洗液用泵送回脱乙烷塔，而洗净绿油的气体则经干燥后进入乙烯精馏塔进行

乙烯提纯。

脱乙烷塔釜用蒸汽加热，温度控制在 $68^{\circ}\text{C}$ 左右，釜液经冷却后进入脱丙烷塔。

### 3. 乙烯精馏塔系统

脱除乙炔及干燥后的 $\text{C}_2$ 馏分进入乙烯精馏塔，乙烯塔操作压力 $20\sim 22$ 大气压，塔顶温度控制在 $-28.6^{\circ}\text{C}$ 。从塔顶出来的乙烯蒸气经冷凝后进回流罐，所得凝液用泵送回精馏塔顶部作回流，气体则经再次冷却，凝液送回流罐，不凝气体用丙烯回收冷量后进裂解气压缩系统。纯度达99.9%的乙烯产品从塔顶第八块塔板侧线出料送至乙烯球罐。塔釜用丙烯加热，温度控制在 $-5^{\circ}\text{C}$ 左右，釜液为乙烷馏分，可送至乙烷蒸发器气化，经回收冷量后进入乙烷裂解炉。

球罐中的乙烯产品，经加压气化及加热，以一定压力送出界区。对于纯度特殊要求的乙烯，还需要经过拨顶和脱尾精馏进一步加以提纯。

### 4. 脱丙烷塔及脱丁烷塔系统

脱乙烷塔釜液经冷却后进脱丙烷塔，脱丙烷塔的操作压力11大气压左右，塔釜用水蒸气加热，温度控制在 $97.8^{\circ}\text{C}$ ，塔顶温度控制 $-23.3^{\circ}\text{C}$ 。从塔顶出来的气体馏分进冷凝器全凝，凝液送回流罐，其中一部分返回塔顶作回流，其余部分经加热后送丙炔加氢反应器。

釜液送至脱丁烷塔。脱丁烷塔的操作压力5大气压，塔顶温度 $42.6^{\circ}\text{C}$ ，顶部 $\text{C}_4$ 馏分经冷凝器冷凝后进回流罐，其中一部分作回流，其余部分用泵送出界区，作为燃料或进一步分离抽取丁二烯及异丁烯等有机原料。塔釜温度 $109^{\circ}\text{C}$ ，得到 $\text{C}_5$ 馏分作为裂解汽油的组成部分。为防止出现聚合，在脱丙烷塔底部和下部注入少量阻聚剂。

$\text{C}_5$ 馏分中含有的丙炔和丙二烯等，可用与脱乙炔同样的催化加氢法使其变成丙烯及丙烷而被除去。其过程是 $\text{C}_5$ 馏分经加热并以一定比例与 $\text{H}_2$ 混合后，一同进入加氢反应器的第一催

化床进行反应，经段间冷却器冷却后，再添加一些 $H_2$ 送入第二催化床，使丙炔和丙二烯转化至规定的要求，然后进入 $C_3$ 绿油塔的下塔，用上塔的釜液洗涤加氢反应中产生的绿油。洗涤液返回脱丙烷塔，已除去绿油的气体则进入上塔进行精馏以脱除 $C_3$ 中的轻组分。上塔釜液一部分作为洗涤之用，其余部分经干燥后送丙烯精馏塔进行丙烯精制。

#### 5. 丙烯精馏塔系统

已脱除丙炔和丙二烯的 $C_3$ 馏分进入丙烯精馏塔。丙烯塔的操作压力18~19大气压，塔顶温度44.7°C，从塔顶出来的蒸气经部分冷凝后，凝液返回塔顶作回流，气体则送到压缩系统，纯度达99.5%的丙烯从塔顶第七块塔板侧线出料。塔釜用蒸汽加热，温度控制在52.2°C，釜液为丙烷馏分，可返回裂解炉作裂解原料，或作为液化石油气供综合利用或作燃料。

## § 9 深冷分离中节约能量的措施

裂解气在深冷分离中既要加压到30~40大气压，又要降温到-100°C以下的温度，能量的消耗是很大的。特别是制冷过程的能量消耗更为显著，据统计在整个深冷分离中，用于制冷的电耗占总用电的50~60%，而裂解气进入脱甲烷塔前的预冷阶段所消耗的制冷电耗大约为总制冷电耗的40%，因而在裂解气的深冷分离中，有必要采取各种措施来节约能量的消耗。节约的办法主要有下面几种。

### (一) 逐级分凝，多股进料

在深冷分离中，脱甲烷塔是压力最高、温度最低的一个塔，进入的原料一般需降温到-65°C左右，由于获取冷量相同而冷级不同的冷冻剂，其所消耗的能量差异很大。例如同样是制取1000千卡冷量的冷冻剂，-100°C冷级要比0°C冷级所消耗的能量大得多。故在工艺上常采取先用高温冷剂把容易冷凝



的重组分冷凝下来，然后再逐步用低温级冷冻剂将不易冷凝的轻组分依次进行冷凝，这样可以大大节省低温级冷冻剂，从而降低了能量的消耗。例如，在上述的乙烯生产工艺流程中，裂解气进入脱甲烷塔以前，先后经过水冷， $0^{\circ}\text{C}$ 级丙烯冷冻剂， $-20^{\circ}\text{C}$ 级丙烯冷冻剂， $-43^{\circ}\text{C}$ 级乙烯冷冻剂使其冷至 $-37^{\circ}\text{C}$ 进行分凝，不凝气体又经 $-75^{\circ}\text{C}$ 、 $-101^{\circ}\text{C}$ 乙烯冷冻剂进一步冷凝，最后再借节流制冷获得 $-37^{\circ}\text{C}$ 、 $-65^{\circ}\text{C}$ 、 $-96^{\circ}\text{C}$ 、 $-102^{\circ}\text{C}$ 四股物料进入脱甲烷塔。采取这种逐级分凝的工艺措施，不仅减少了低温级冷冻剂的用量，降低了能量的消耗，而且同时由于每股物料的温度依次降低，这不仅与脱甲烷塔中自下而上温度逐渐下降的情况相适应，而且也与脱甲烷塔自下而上轻组分含量逐渐增多的情况相适应，等于在塔外对裂解气进行了初步

的预分，因而减轻了脱甲烷塔的分离负荷。

## (二) 尾气膨胀补充制冷

这是深冷离中为节约能量消耗采用的另一种工艺措施，典型的例子就是节流膨胀制冷，在脱甲烷塔的工艺流程中广泛应用。

## (三) 装置中间冷凝器和中间再沸器

一般的精馏过程（图

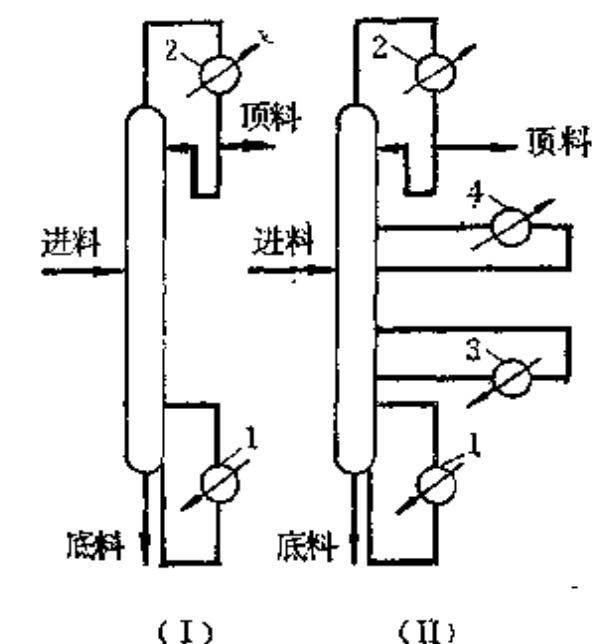


图6-13 中间冷凝器和中间再沸器设置图

1—塔底再沸器；2—塔顶冷凝器；3—中间再沸器；4—中间冷凝器

6-13 I)，塔底用再沸器加热，塔顶用冷凝器冷却，加热和冷却是在塔的两端，塔底温度高，塔顶温度低，但两者互无联系。一方面需要用外来冷冻剂对塔顶供冷，从塔顶移出热量，

另一方面又要用外来热剂去加热塔底，向塔底供给热量。如不利用塔内物料固有的能量，这是很不经济的。

节能办法是在塔的中部设置冷凝器和再沸器，即在精馏段设置中间冷凝器，在提馏段设置中间再沸器(图6-13 II)。在中间冷凝器里，用温度比塔顶回流冷凝液稍高的冷冻剂作为冷源，以代替一部分原来须用低温级冷冻剂提供的冷量，这就能在一定程度上减少能量的消耗。在中间再沸器里，用温度比塔底再沸器稍低的热源，也同样可以节省一些能量的消耗。对于脱甲烷塔这种低温塔来说，塔底温度低于常温，这时塔底再沸器本身就是回收冷量的一种手段。若在提馏段设置中间再沸器，由于塔中间的温度较低，就能回收冷级比塔釜为低的冷量。

这种在低温精馏塔中设置中间冷凝器和中间再沸器的办法，是深冷分离中节约能量常用的工艺措施。例如在乙烯精馏塔设置中间再沸器，在20大气压的操作压力下，塔顶温度 $-29^{\circ}\text{C}$ ，塔釜温度约 $-5^{\circ}\text{C}$ ，只可回收 $-5^{\circ}\text{C}$ 的冷量。中间再沸器内物料蒸发温度为 $-23^{\circ}\text{C}$ ，把这部分冷量引出用于其它物料的冷却或冷凝，就可以节省 $-23^{\circ}\text{C}$ 丙烯冷冻剂的消耗。根据初步计算，当中间再沸器的热负荷达到提馏段加热总负荷的30%时，节约的能量相当于该塔消耗能量的17%左右，或相当于分离冷冻能量的6%左右。

#### (四) 热泵

热泵流程也是深冷分离中节约能量经常采用的措施。我们在第二章低温精馏的一般讨论中曾经提到，热泵系统的热交换是借助于节流效应获得的(参见第二章图2-2的热泵系统图)。主要的系统有两种类型，第一种称为A型热泵系统，它是直接以塔顶的低温蒸气为工质，经压缩后提高了温度，作为塔底再沸器的加热介质，放出热量后冷凝成液体。于是一部分液体经节流膨胀降温后送回塔顶作回流，一部分作为出料，这

种系统可以省去塔顶冷凝器。另一种称为B型热泵系统，它是以塔底物料为工质，经节流膨胀降温作为塔顶冷凝器冷冻剂，在冷凝器中放出冷量后，重新用压缩机压缩成液体，直接回到塔釜中，这种系统可以省去塔底再沸器。

在深冷分离中，A型热泵比较常用。这种系统不仅大大降低了冷量的浪费，而且省去昂贵的低温换热器、回流罐回流泵等设备。但由于产品乙烯、丙烯成了冷冻循环的工质，因此需要严格防止产品的污染。

在精馏过程中采用热泵只适用于塔顶温度低于环境温度的低温塔，而且塔顶温度必须高于工质蒸发温度，塔底温度必须低于工质冷凝温度。

## § 10 乙烯的工业用途及物理常数

乙烯在工业上主要用于生产聚乙烯，约占总量的40~60%，其次是用以制取苯乙烯、氧化乙烯、二氯乙烷、乙醇等。

聚乙烯是乙烯用量最大的一种制品，各国聚乙烯的产量都在逐年增长。聚苯乙烯的产量也增加很快。氧化乙烯是有机合成的重要中间体，由它可以制出一系列有机化合物，其中将近58%是用来生产乙二醇和高级二醇类的。乙二醇是许多防冻剂和聚酯的原料，氧化乙烯还可制取乙二醇醚、乙醇胺、非离子型洗涤剂、合成润滑油及丙烯腈等。在上述各种产品中，除丙烯腈外都是非用氧化乙烯不可的。丙烯腈则主要是由丙烯的氨氧化法来制取。

用石油原料来制取乙醇和乙醛的方法已成为主要的生产路线之一。乙醇是一种重要的有机溶剂，也是制取许多有机化合物的原料。用乙醇与汽油的混合液作发动机燃料可以提高使用效率，同时还能减少空气的污染。

二氯乙烷是生产氯乙烯的中间体。以前氯乙烯多由乙炔来制取，今后将逐渐转向乙烯的路线。关于各种制品的实际生产

方法，将在以后各章中详述。

乙烯在常温常压下为无色可燃气体，稍有烃类气味，主要物理常数列下：

沸点	-103.8°C
熔点	-169.4°C
比重	0.9852(气)；0.5679(液)
闪点	< -66.7°C
自燃点	540°C
比热	$C_p = 0.3622$ ； $C_v = 0.2914$
蒸发潜热	115.3千卡/公斤
临界温度	9.9°C
临界压力	50.5大气压
爆炸极限	3~29%(体)

## § 11 丙烯的生产、用途及物理常数

丙烯几乎存在于所有的裂解气体中，而且它的含量不受裂解条件的影响，一般都在10~30%内。丙烯的一种方便的来源是从分离裂解汽油时的拨顶馏分中得到，它的平均组成为：

乙烯	2~3%(体)
乙烷	6~12%(体)
丙烯	21~30%(体)
丙烷	38~50%(体)
丁烯	4~13%(体)
丁烷	4~17%(体)

从上述混合气体中分出 $C_2$ 馏分和 $C_4$ 馏分相当容易。得到的丙烯-丙烷馏分不经分离就能直接用来制取异丙醇。但是用于聚丙烯及其它许多化学制品的生产，则是需要纯化丙烯的，这时就要借助精馏法分离出丙烷。应用直馏法不是一个易行的操作，因为丙烯与丙烷的相对挥发度很小，在3大气压和-20°C

的条件下只有1.15，而且还会随着压力的增大而减小；而为了避免深度冷冻，采用水冷操作又常常需要在较高的压力下进行分离（最低为15个大气压）。不过在大规模的生产中，只要增加一定的塔板数，可以很容易地得到99%以上的纯丙烯。实际上聚合级的丙烯产品大多是从含90~94%丙烯的混合气（借石脑油或其它液态烃的裂解获得）中制取的。其过程是先借催化加氢法将丙炔及丙二烯除去，然后进入由两个分馏塔组成的精馏系统，在第一个塔中除去轻馏分，再在第二个塔中进行丙烯-丙烷的分离。采用氨存在下的恒沸蒸馏可以改善分离的效果，因为氨能改变丙烯与丙烷的相对蒸汽压，增加两者的相对挥发度。

目前大量的丙烯是在乙烯生产中作为副产物而取得的，而且已成为丙烯的主要来源，占丙烯的总量中的64%。

丙烯的工业用途变动较大，主要原因是由它生产的一些制品的性能不够理想，多被新型制品所代替，不得不减少或停止生产。而另一方面又发现一些以它为基料的新合成方法，以扩大其用途。例如丙烯的三聚体和四聚体，原是合成洗涤剂的重要原料，由于这类制品没有生物降解的性能，乃逐渐被生物降解型的新制品所淘汰。而聚丙烯、乙丙橡胶以及借氨氧化法制得的丙烯腈，性能好、成本低，或是生产方法经济合理，产量不断增长。

丙烯用于异丙醇及其衍生物（丙酮，双丙酮醇，甲基异丁基酮）的生产仍很重要，但异丙苯的工业发展较快，在生产苯酚的同时，也得到大量的丙酮，因而异丙醇的产量受到一定的影响。异丙苯生产苯酚的路线，在有些地区中，由于丙酮的产量供过于求，已受到一定的影响。氧化丙烯按氯醇法大规模生产，但直接氧化法已建厂投产。此法操作简便，不用氯气原料。聚丙烯和丙烯腈的生产有着显著的发展。聚丙烯无色无味，重量轻，具有优良的机械性能和热稳定性，电性能和抗化学性能也很好，可用来制造薄膜、电缆及电线包皮、电绝缘设

备、化工容器、家庭用具等；聚丙烯纤维质量轻盈，耐热耐腐、不霉不蛀、弹性好、强度高。由于丙烯制品具有这些优良的性能，兼以丙烯原料来源丰富，价格便宜，因此应用范围日益扩大。

丙烯腈的生产已逐渐转向以丙烯、氨和氧为基础的生产路线。这个方法的丙烯转化率高达95%，同时生成丙烯腈的选择性超过80%，深受生产工厂的欢迎[14,15]。

乙烯-丙烯共聚物也是一类极有发展前途的产品。改变乙烯与丙烯的用量比，可以得到各种不同结晶度乃至无定形的高聚物。当丙烯的分子百分比为40~60%、结晶度在10~20%时，能显示出类似橡胶的弹性体性质，是新型合成橡胶品种之一。丙烯含量低于40%的共聚体，则与高压聚乙烯类似，可作塑料使用。

采用特殊方法制得的高活性 $\text{TiCl}_3$ 代替奈塔 (Natta) 催化剂的 $\alpha\text{-TiCl}_3$ ，可使乙烯-丙烯混合物获得规则的嵌段共聚体，其性能较一般方法得到的共聚物优良。

丙烯在常态下为气体， $-47.7^\circ\text{C}$ 时液化， $-185.2^\circ\text{C}$ 时凝固，主要物理常数如下：

沸点	$-47.7^\circ\text{C}$
熔点	$-185.2^\circ\text{C}$
比重	$d_{4}^{20} = 0.5139$
闪点	$< -66.7^\circ\text{C}$
比热	$C_p = 0.3541$ ； $C_v = 0.3069$
蒸发潜热	104.55千卡/公斤
临界温度	$91.89^\circ\text{C}$
临界压力	45.4大气压
爆炸极限	11~20% (体)
自燃点	$455^\circ\text{C}$

## § 12 丁烯类的生产及其用途

所有裂解气的 $C_4$ 馏分中都含有正丁烯（包括丁烯-〔1〕，顺式及反式丁烯-〔2〕），异丁烯及丁烷，而在高温裂解气中还含有丁二烯。各种组分的比例取决于所用的原料和裂解的条件。催化裂解增加了异烷烃和异烯烃的含量，而高温裂解则增加了总烯烃和二烯烃的比例。各种裂解过程的 $C_4$ 组成列于表6-4。

表6-4 各种裂解过程的 $C_4$ 组成

	催化裂解， %(体)	低压蒸汽裂解， %(体)	石脑油的蒸汽裂解 提出丁二烯后的组成，%(体)
正丁烷	12	1.3	9.6
异丁烷	58	0.3	2.0
丁烯-〔1〕	22.5	16.5	28.2
丁烯-〔2〕		10.0	19.9
异丁烯	7.5	34.2	38.8
丁二烯	—	37.7	1.5

从 $C_4$ 馏分中制取正丁烯混合物是比较容易的。气体中如果有丁二烯存在，必须在分出异丁烯之前或以后把它除去。选择分离的方法决定于丁二烯的含量。当含量很少时，可将其通过粘性白土层使之聚合或用硫化镍或铜作催化剂进行选择加氢变成正丁烯。如果含量较多，则借醋酸铜氨液的选择吸收或萃取蒸馏法把它除去。异丁烯可用50~65% $H_2SO_4$ 的吸收而被脱除。这样气体中就只含正丁烯和饱和烃，可以不加分离直接用于仲丁醇的制取。

一般从丁烷中分出正丁烯的方法是借萃取蒸馏进行分离，用85%丙酮和15%水的混合液作溶剂，可以得到85~95%纯度的丁烯-〔1〕和丁烯-〔2〕。现多已改用乙腈作萃取溶剂，效果更好。这种分离丁烷和丁烯的方法也用于丁烷二步脱氢制取丁

二烯的过程中。

分离C<sub>4</sub>组分的常用方法可以伊文斯(Evans)[16]描述的工艺流程为例如图6-14所示:

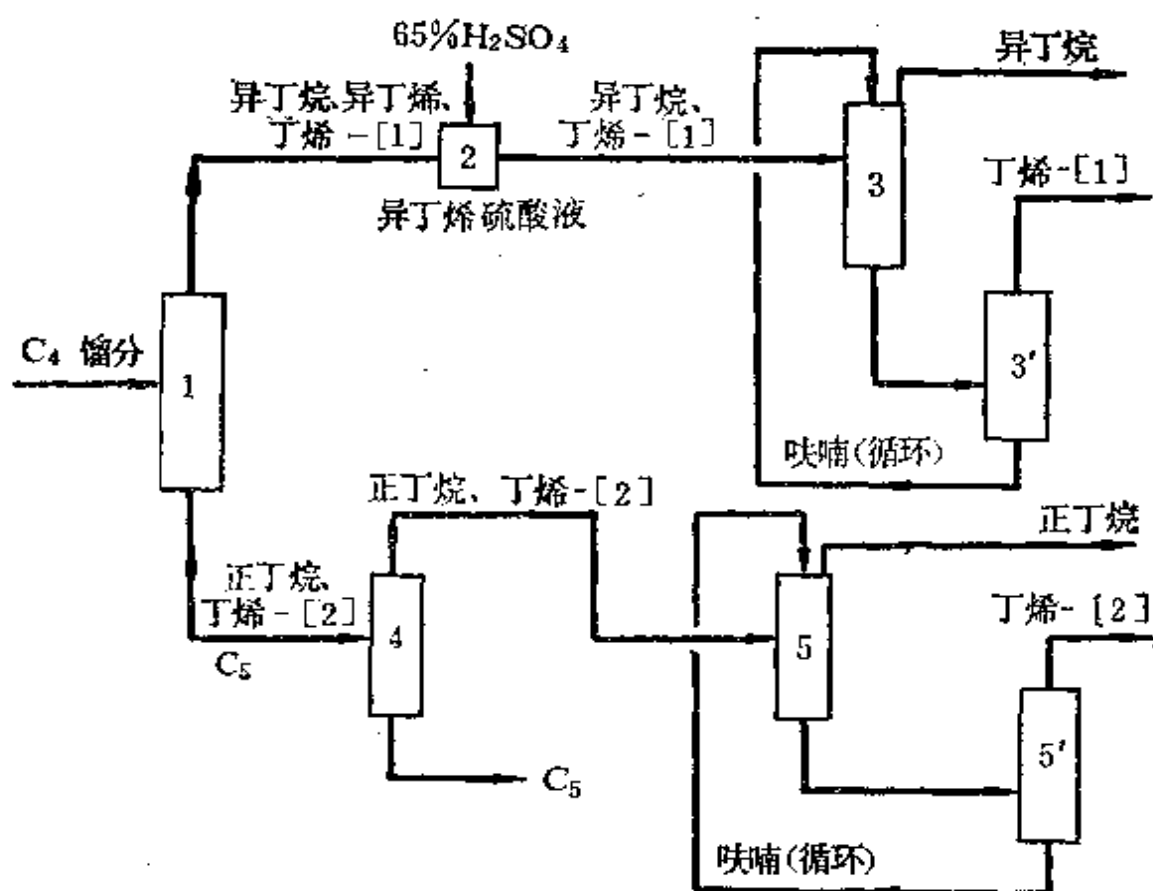


图6-14 分馏及萃取蒸馏分离C<sub>4</sub>馏分示意图

1—分馏塔；2—硫酸吸收罐；3及3'—萃取蒸馏塔体系；4—分馏塔；5及5'—萃取精馏塔体系

借直馏法先把异丁烷、异丁烯及丁烯-(1)从正丁烷及丁烯-(2)中分离出来。得到的塔顶馏分(即异丁烷、异丁烯及丁烯-(1)馏分)送至吸收罐,用50~65% $H_2SO_4$ 吸收异丁烯,然后以呋喃作溶剂进行萃取蒸馏,使异丁烷与丁烯-1分离。

塔底釜液(正丁烷、顺式及反式丁烯-〔2〕)进入分馏塔除去C<sub>6</sub>后,也用类似的萃取蒸馏体系使正丁烷从丁烯-〔2〕中分离出去。



萃取蒸馏的作用在于提高正丁烷和异丁烷的相对挥发度。蒸馏操作在4~5大气压下进行，以便有可能用水冷却；呋喃对烃的比例应较高，使烃馏分能在每个塔板上保证完全的混溶。

丁烯-(2)比丁烯-(1)较为稳定，因此在高温反应中丁烯-(2)常是主要的产物。丁烯-(1)在酸性催化剂例如酸性磷酸盐或硫酸浸渍硅胶的作用下，有时甚至在70°C用70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  短时接触，都能发生异构化反应而转变成顺、反两种丁烯-(2)的混合物。这个过程在某些情况下可以改善丁烯混合物的分离效果。

在比较缓和的条件下例如以气相通过硅酸铝催化剂，也可以使正丁烯发生异构化形成异丁烯与正丁烯的平衡混合物。这种异构化反应曾经引起注意，因为通过这个转化能够得到制取异辛烷所需的异丁烯，并且成为后来发展烷基化反应和正丁烷转变成异丁烷的依据。

正丁烯和异丁烯大量用于航空汽油及合成橡胶的生产，单靠裂解气的来源，远不能满足实际的需要，乃有由丁烷脱氢制丁烯的设想。由于烷烃的脱氢要比裂解困难，脱氢的速度也要慢些，因此要使这个设想成为现实，只有找到对脱氢具有高度选择性的催化剂才有可能。

用碱性物质稳定的氧化铬-氧化铝体系可得到基本的解决。丁烷脱氢的平衡反应式为：



它是一个强烈的吸热反应， $\Delta H$ 值约为30千卡/克分子。假设没有二次反应例如形成丁二烯的反应发生，丁烯在不同温度下的平衡浓度如下：

降低压力有利于脱氢作用的进行，转化率与绝对压力平方根的比例数成正比。英国曾用正丁烷和异丁烷的混合物为原料在550~575°C及3~10大气压的条件下进行。现在大多只以正丁烷为原料，其中加入10~20倍量的稀释蒸汽，使烷烃分压约为0.45大气压，在600~650°C的温度下进行脱氢，选用浸有少

表6-5 丁烷脱氢生成丁烯的平衡数据

T, °C	K <sub>p</sub>	平衡转化率, %	气体中的丁烯含量, %(体)
400	0.00085	2.9	2.8
500	0.0185	13.5	11.9
600	0.198	40.6	28.9
700	1.300	75.2	42.9

量氧化铬的氧化铝作催化剂。丁烷制取丁烯的反应只是为了进一步脱氢生成丁二烯。

异丁烯在10~30°C温度下用50~65%硫酸吸收时, 很容易被转变成特丁醇; 将此溶液热至80~100°C则形成二异丁烯及高聚物, 而不能得到异丁烯。要使回收异丁烯, 需要把溶液稀释到40~50%, 特丁醇逐渐发生脱水作用而变回异丁烯, 再加热解吸把它回收。

以50%  $H_2SO_4$  作为吸收剂的实际应用, 曾在某些方法中有所发展[17]。C<sub>4</sub>馏分中的异丁烯在一组由三个反应器和沉降槽构成的体系中与50%  $H_2SO_4$  发生作用, 异丁烯与  $H_2SO_4$  逆流相遇。吸收过程是放热反应, 因此须有控制温度的措施。从反应器-沉降槽引出的吸收液除含有某些可溶性烃类外, 还含有由一部分硫酸异丁酯水解生成的特丁醇。被溶解的烃在减压下闪蒸出来, 酸液送至再生器。它是由一个泡罩蒸馏柱和一个热虹吸再沸器组成的体系。塔中的酸液借内回流的水进行稀释, 这有利于分离出异丁烯而不是它的二聚物。稀释用水从再沸器中产生。再沸器在供应稀释水的过程中, 同时也把酸浓缩到50%。已被解吸的酸液经冷却后送至贮罐。因此只是采用一个再生过程就能完成稀释、再生和浓缩三种作用。

从再生器顶部出来的气体含有异丁烯、未转化的特丁醇、聚合物及水蒸气, 可用苛性苏打液进行洗涤, 以中和夹带出来的酸。将气体冷却至32°C, 使聚合物及大部分特丁醇和水冷凝下来, 得到的异丁烯粗品送去精馏提纯。

异丁烯也可借异丁烷的催化脱氢制得。所需的异丁烷从天然气中获得或在氯化铝催化剂的存在下，借正丁烷的催化异构化反应制取。正丁烯主要用于丁二烯的生产，正丁烯总量中90%是用来制取丁二烯，10%用以生产仲丁醇和甲乙酮。

异丁烯主要的用途是生产丁基橡胶，这是一种在氯甲烷溶液中与大约2%异戊二烯共聚生成的制品。异丁烯的另一种重要用途是在低温下用三氟化硼作催化剂直接聚合成一系列分子量为3000至200000的聚异丁烯。其它的化学制品包括用作洗涤剂及增塑剂的二异丁烯，作为抗氧剂的特丁基苯酚，用作树脂中间体以及制取特丁醇等。

### § 13 戊烯类及其它高级烯烃的生产及其用途

戊烯类有六种异构体——三种正戊烯(戊烯-(1)及两种戊烯-(2)几何异构物)和三种异戊烯(2-甲基丁烯-(1),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 2-甲基丁烯-(2),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ 及3-甲基丁烯-(1),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ )。

正戊烯能容易地与具有侧链的戊烯相分离，因后者易被稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 所吸收。正戊烯经水合作用后则转变成仲戊醇，这是正戊烯类的主要工业应用。

戊烯-(1)和戊烯-(2)可借正戊烷的催化脱氢制得。戊烯-(1)的沸点 $30.1^\circ\text{C}$ ，戊烯-(2)和正戊烷的沸点分别为 $36.4^\circ\text{C}$ 和 $36.1^\circ\text{C}$ ，可用直馏法分离出戊烯-(1)来。这也是由正戊烷制取戊二烯-(1,3)的第一步。至于戊烯-(2)和正戊烷这两种组分，因沸点过于接近，必须借助氨溶剂的萃取蒸馏才能把它们分离。

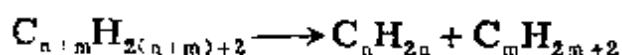
在含有侧链的戊烯中，最稳定的是2-甲基丁烯-(2)，另外两种异构体在一定的条件下都能发生异构化反应而转变成2-甲基丁烯-(2)。2-甲基丁烯-(2)是制取2-甲基丁二烯-(1,

3)的原料。

丁烯类以上的高级烯烃存在于所有裂解汽油的馏分中，但由于这种馏分内含有的异构体太多，在目前的技术条件下，要把这些烯烃分离出来，实际上是很难做到的。一种裂解汽油（终馏点200°C）的典型组成如下：

烃的种类	% (重)
烯烃	15~30
芳烃	15~30
环烷烃	10~20
烷烃	25~50

更高级的烯烃和组成比较简单的混合物是借助于下述的方法得到的。在缓和的热条件下进行石蜡的裂解可以得到双键靠近碳链末端的正烯烃和沸点大致相同的烷烃。根据哈伯尔 (Haber) 的定则，高分子量的烯烃应该占主要成分。



裂解过程是在400~500°C和常压或高压下，并有水蒸气存在时进行的。所得液体馏分中很大一部分是C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>内的有用烯烃，可作为Oxo合成 (Oxo synthesis) 的反应剂，润滑油添加剂的中间体以及合成洗涤剂的原料。

早期制取烯烃的方法是用一氯烷烃为原料，在350°C及硅酸铝存在下借气相脱氯化氢的反应来实现的。较近的方法则大多改用氟化氢作催化剂来制取适用于生产生物降解型洗涤剂的直链烯烃。一系列类似的高级烯烃也可以借费-托法 (Fischer-Tropsch process) 制得，得到的也是烯烃和烷烃的混合物。烯烃的双键在碳链的1-或2-的位置上，碳链的长度极限大约为C<sub>18</sub>；不过如果选用分子量很高的费-托氏石蜡（如用铁或钨作催化剂合成的产品），在进行热解或脱氯化氢反应时，也可以得到碳链更长的烯烃。

另一种制取高级烯烃的方法是低级烯烃的调节聚合，应该特别提出的是高分子聚合物的制取。最初的方法就是现在称之

为高压聚合制聚乙烯的方法,是由英国ICI(帝国化学工业公司)提出来的。将纯乙烯(99.9%),在1500~3000大气压及180~200°C温度下,借600p.p.m氧的引发聚合而得。此法制成的聚合物,由于反应温度较一般的自由基聚合为高,容易发生链传递或链转移,因而形成的支链较多,密度也较低,而且乙烯的单程转化率只有12~15%,需要把未反应的乙烯多次循环,使制造过程变得非常复杂。不过这种聚合物颇适于制取各种薄膜制品,在工业上仍有其重要地位。

1954年德国化学家齐格勒(Ziegler)发现在烷基铝和四氯化钛的影响下,烯烃在不高的压力甚至常压下就能发生聚合<sup>[18]</sup>。典型的反应条件为5大气压及70~90°C,在惰性溶剂中进行聚合时,温度也可以提高到100°C以上。所得产品的密度比高压法制得的略高,几乎不含侧链基,分子量也较大,因此常称为高密度聚乙烯,而将高压法产品称为低密度聚乙烯。

对高密度聚乙烯的生产工艺方面有许多改进如对催化剂的催化效率、过程的自动化以及聚合条件等已经达到相当完美的地步,不仅能够制出质量优良的产品,而且工艺过程非常灵活,可以很容易地从一种产品改为另一种产品的生产,而不至于影响设备的生产能力,发展之快非其它聚合制品所能及。现将这些改进作一简单的介绍。

### (一) 溶液聚合

在溶液聚合中,乙烯单体是溶解在环己烷或其它溶剂中进行聚合的,生成的聚合物也呈溶液状态(催化剂可以溶解,也可以不溶)。反应温度一般在140~150°C左右,因此聚合速度比较快,在同样尺寸的设备中,可以获得较多的产品。其次,由于生成的聚合物,以溶液状态保持在溶剂中,因此溶液特性的任何变化,能够很快地反映出来。例如产品的分子量,可借溶液粘度的变化反映出来,这样就易于实现自动化控制。但在另一方面,这种方法的生产能力,常常受到聚合物溶解度的限制,

存在于溶剂中的数量，最多只能达到35~40%。另外生产高分子量的产品也有一定的困难，因为在这种情况下，溶液的粘度将变得非常大，使搅拌器承受过高的扭力。同时聚合物容易以凝胶的形式从溶剂中析出，导致反应器生成污垢。所以溶液聚合只限于制取分子量较小、分子量分布较窄适于注射模塑的产品。

用于溶液聚合的催化剂，曾有许多改进。为了使催化剂也能够溶于溶剂中，美国杜邦化学公司(Dupont Chem. Co.)采用了以异丙基铝或异丁基铝作还原剂，以 $TiCl_4$ 及 $VCl_5$ 或 $VCl_3$ 作为齐格勒体系过渡金属的组分；所有这些化合物都能在聚合过程中保留在溶剂中，催化效率很高，只要几分钟就能完成反应<sup>[19]</sup>。斯塔米卡本(Stamicarbon)方法的催化剂体系采用了过渡金属与葛利纳德(Grignard)活化剂相结合的方式<sup>[20]</sup>。由于这种体系具有一定的碱性，大部分设备都可以用碳钢制造，催化剂残余物也不需要除去，这就使工艺过程大为简化，从而降低了投资和操作费用。这种方法得到的产品没有低级组分存在，可免去脱蜡工序，因分子量分布也较窄，适于注射模塑。

菲利浦方法(Phillips process)的催化剂则是在特定的条件下使2~3%氧化铬覆盖在氧化硅-氧化铝载体上而制成的<sup>[21]</sup>。这种特殊的包裹条件能够影响催化剂表面上的自由羟基数，从而控制了高聚物的分子量和分子量分布。聚合反应在95~150°C和8~34大气压下进行，因这个方法所用的压力较一般为高，有时也叫做中压法。

印地安纳标准石油公司(Indiana Standard Oil Co.)的方法也属于中压法，反应条件与菲利浦法类似。根据以前的生产经验，他们改用了载在 $\delta$ -氧化铝上的钼化合物作催化剂，并添加氢化钙作活化剂。由于采用的温度和压力较高，催化剂的生产能力是相当大的<sup>[22]</sup>。

## (二) 悬浮(淤浆)聚合

在悬浮聚合中，应用的稀释剂为不良溶剂，聚合物以细粒

形式悬浮在稀释剂中。这种方法的优点是反应器单位体积的产率很高，容易分离稀释剂，得到的产品呈细粒状，不必再经费用相当大的研磨过程就能直接用于模塑加工。但另一方面它的缺点是反应时间较长(2~4小时)，而且聚合体系的任何变化不能立即反映出来，难以实现自动化。

实际上大多数的悬浮聚合，如果不加任何控制，容易生成分子量很高的聚合物，在工业上用处不大。因此常需要添加链转移剂，有时还要进行降粘处理，才有应用价值。

用于悬浮聚合的催化剂有三种不同的类型，并都已在工业上实际使用〔23〕。

### 1. 纯齐格勒型催化剂

大多数高密度聚乙烯的生产都是以纯齐格勒型催化剂为基础的。这些催化剂可借氯化钛与烷基铝化合物的结合而制得。根据不同的制取方法，至少存在着四种复合物：即 $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ 及 $\delta$ 。此中 $\beta$ 型是棕色的，其余三种则自绀色至紫色。早期的生产多采用 $\beta$ -型催化剂，后来发现这种催化剂的聚合反应倾向于形成侧链结构，而且产率也不够理想，所以近来多已改用 $\alpha$ -或 $\delta$ -型的紫色催化剂了。德国赫司特公司(Hoechst)已采用此种催化剂建厂大规模生产。将催化剂悬浮在 $C_5 \sim C_8$ 烷烃稀释剂中与乙烯及共聚单体一同送入反应器。稀释剂除用上述烷烃外，也可用石脑油或轻柴油等混合烃。聚合过程在5大气压及70~90°C条件下进行。反应终止后，将悬浮液过滤，并借蒸汽除去聚合物中大部分的溶剂，同时也使催化剂脱活。再用热干气体吹过粉状产品完成最后的干燥。然后与添加剂混合进行造粒以得成品。

### 2. 载体齐格勒型催化剂

载体催化剂的发展对聚合工业有着很大的促进。一般的纯催化剂，外形呈细粒状，显然在这种情况下，必将有许多活性点埋在表面的深处而不能利用，既浪费了昂贵的催化剂，也使催化效率降低。如果把催化剂均匀地分布在载体的表面上，晶

体结构就被“打开”，使过渡金属的活性点得以充分利用。第一个根据这个原则实现工业化生产的是苏尔维公司 (Solvay Company)，他们所用的催化剂是使过渡金属如氯化钛与硅酸盐或炭黑等载体作用，然后用有机铝活化的方法进行批料生产的。聚合反应在环管式反应器中进行，用正己烷作稀释剂，反应条件根据产品的要求，在25~35大气压和50~90°C的范围内变动。得到的悬浮液经离心过滤后，借蒸汽除去大部分稀释剂，而后在流化床中或其它合适的方法进行最终干燥。所得粉状产品与添加剂充分混合后，按一般方法进行造粒。

这个方法的好处是聚合物的分子量及其分子量分布、分子结构中支链的长短及其数目，能够借助于选择适当的稀释剂、链转移剂(氢)、共聚单位及反应温度等加以控制，既能制取分子量较大、分子量分布较宽适于吹塑的树脂，也能生产分子量较小、分布较窄适于注射模塑的树脂。工艺过程非常灵活，生产效率也很高，是一种很有发展前途的方法。

### 3. 菲力浦型催化剂

菲力浦型悬浮聚合催化剂与前述菲力浦溶液聚合催化剂类似，不同之处只在于所用的载体是纯氧化硅而不是氧化硅与氧化铝的混合物，并选用C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>烷烃作稀释剂。这种催化剂的效率很高，每单位重量的过渡金属能生产500000倍重的聚合物，因此不需要进行催化剂的脱除过程。

有关这个方法的描述和它的工艺流程可以在一些文献里找到<sup>[23~25]</sup>。在这个过程中，常采用双环管式的反应器，生成的粒状聚合物集结在反应器底部的锥形沉降斗，然后经一个特殊阀门送至蒸发器，以蒸去大部分残余的稀释剂，再经最后干燥，得到成品。

这个也称为粒状聚合的方法，经过不断的改进已能满足许多方面的要求。这个方法将可以制取低分子量的产品，不必进行降粘处理就能提供各方面使用。那时溶液聚合法就没有必要再存在了。



为了便于各种聚合方法的对比, 表6-11列出主要催化剂和所得聚合物的组成及其特性。

表6-6 生产高密度聚乙烯用主要催化剂及所得聚合物的特性

催 化 剂 组 成	聚合方法	催化剂效率	聚合物结构		
			分子量分布	不饱和性	长支链
Ti及V的卤化物 + $AlR_3$ (可溶性)	溶液	20~50000	窄至中等	每分子0.1~0.2个乙烯基	无
$Et_2AlCl + TiCl_4 + \phi MgOH$ (可溶性或易分散性)	溶液	>50000	窄至中等	无	—
$Cr_2O_3$ 在 $SiO_2 + Al_2O_3$ 载体上	溶液	500000	中等	每分子1个乙烯基	无
$MoO_3$ 在 $\delta-Al_2O_3$ 载体上	溶液	40000	中等	只有次亚乙烯基	—
$TiCl_3 + AlR_3$ (纯催化剂固体)	悬浮	2600~16000	中等	无	无
$TiCl_3 + AlR_2Cl$ 在 $SiO_2 + Al_2O_3$ 上	悬浮	50000~600000	稍窄至稍宽	无	1/10000 C
$Cr_2O_3$ 在 $SiO_2$ 上	悬浮	500000	中等	每分子1个乙烯基	1~10/10000 C

### (三) 气相聚合

这是一个新的发展方向。从理论上来说, 在所有的聚合工艺中气相聚合应该是投资最少, 操作费用最低的, 但制取适当催化剂的问题阻碍了它的及早实现工业化。要求粒度极细而且均一的催化剂是一个困难, 寻找活性很高的催化剂又是一个困难。另外一个问题是聚合热的有效移除, 以保证恒定的反应温度。目前已经解决了大部分技术难关, 并已开始建厂生产。

这个方法基本上是根据流化床的原理操作的<sup>[26]</sup>。将富含催化剂的聚合物细粒借乙烯及氢的上升气流形成流化状态, 在一定条件下进行聚合反应。当细粒逐渐增大时, 较大的颗粒就落到反应器的底部, 经特殊阀门送出器外。反应温度借底部孔板进入的冷单体加以控制。为了获得满意的转化率, 气体应由几个通道进入。此法得到的产品含灰分很低, 不需要进一步纯

化就可以直接造粒。

流化床得到的产物，分子量分布一般较宽，因此比较适宜于作为吹塑的用途。

#### (四) 其它聚合方法

为了扩大聚乙烯类的品种范围，曾对乙烯的聚合方法进行了许多改进，其中特别值得指出的是杜邦公司生产的离子键树脂〔27〕。这是一种在碳链结构中使共价力与离子力相互结合的特种聚合物，借添加某种基团如羧基等与乙烯共聚而制得。反应时该基团能直接结合在主碳链和链间的交联阳离子上，得到的产物除机械性能有所改善外，更突出的变化是赋予聚合物以很好的透明度。

*Alfene*聚合法则是在齐格勒催化剂的作用下，使乙烯发生调节聚合，生成碳原子数小于20的直链 $\alpha$ -烯烃。这些化合物的碳链比裂解烷烃得到的相应产物，其长度范围较为狭窄，具有很大的经济价值，已由海湾石油公司 (*Gulf Oil Corporation*) 大规模生产。

丙烯的聚合物在石油化学工业中也获得广泛的应用。在200°C及15大气压下使丙烯通过载有磷酸的催化剂能聚合生成壬烯(丙烯三聚体)和十二碳烯(丙烯四聚体)的混合物。类似的方法也能制成二聚体。丙烯的三聚体和四聚体曾大量用于洗涤剂的合成。丙烯三聚体先与苯酚发生烷基化反应，然后转化成洗涤剂。丙烯四聚体则是最常用洗涤剂烷基芳基磺酸盐的主要成分。不过用这些多聚物来生产合成洗涤剂已经受到一定的限制，因为它们没有生物降解性，也就是说，用一般污水处理的方法，不能破坏这类物质。

丙烯的二聚物可以制得合成橡胶的原料。美国奇异橡胶公司制取异戊二烯的方法，第一步就是光使丙烯发生二聚反应生成2-甲基戊烯-(1)，然后异构化形成2-甲基戊烯-(2)，再经热解作用失去一分子的甲烷而得到的。关于这个方法，在后面

二烯烃一章中介绍。

纯丙烯(99%) 在1~10大气压和50~100°C条件下进行催化聚合, 能够得到分子量很高的顺式立构高聚物, 所用的催化剂与聚乙烯齐格勒型催化剂类似。反应借悬浮聚合法在烃类介质中进行。生成的聚合物按一般过程从介质中分离出来。

聚丙烯的另一种新发展是在齐格勒催化剂作用下与乙烯共聚合。所得的共聚物具有立体定向的线型结构, 而且是一种几乎饱和的弹性体。人们久已认为, 饱和的橡胶是比较不会变质的。实验表明, 乙丙橡胶特别能够耐臭氧、耐气候、耐热耐光及耐化学试剂, 韧性高, 脆点低, 电性能和抵抗磨损的性能也很好, 回弹温度接近天然橡胶。含乙烯45%以上的共聚物, 最低回弹温度低于-45°C, 因之在0°C以下相当大的温度范围内, 仍能保持原有的弹性; 兼以这种共聚物所用的单体, 是价格比较低兼的乙烯和丙烯, 更显示出它的优越性。不过这种共聚物在实际生产中, 也存在着一定的问题, 主要的困难是分子链缺少足够的饱和点来进行正常的硫化, 因此在许多应用中常加入少量第三单体如乙叉降冰片烯使其生成三元共聚体。添加第三种单体的浓度应能提供足够的硫化程度, 以便获得应有的良好性能。

异丁烯很容易聚合成二聚体和三聚体。聚合反应是在10~20°C时使异丁烯吸收于60~65%硫酸中, 然后热至80~100°C, 并保温半小时。溶液就分为两层, 上层是聚合物, 将其分离后, 再经洗涤、蒸馏而得成品。聚合物的产率约为所用异丁烯的90%, 其中大约80%是二聚体, 其余20%为三聚体。

二聚体本身是2,2,4-三甲基戊烯-(1)和2,4,4-三甲基戊烯-(2)的混合物, 二者比例约为4:1。三聚体中含有五甲基庚烯和二新戊基乙烯。聚合反应是按阳碳离子机理进行的。

二异丁烯的主要用途是作为洗涤剂的中间体和借Oxo合成法制取3,5,5-三甲基己醇。

正丁烯的聚合产物并不用于化学合成工业。其低聚物多用

于石油工业中，正丁烯和异丁烯得到的共聚体也曾经用作航空汽油的原料，使用前须经加氢处理。另一方面，丙烯和正丁烯在压力下用固体磷酸的选择聚合可得到各种侧链庚烯的混合物，用作马达汽油或借 Oxo 合成法转化成异辛醇。较高的同系物则用来与硫化氢作用制取十二碳硫醇。

### 参 考 文 献

- [1] Hatch and Mater, Hydrocarbon processing, 57(1), 135~139(1978).
- [2] The Oil and gas J., Aug. 1975, p.p. 80~82.
- [3] Espino and Sherwin, 'Catalytic Crack for Max. Olefins', Petrochemical Development 72, p. 99.
- [4] Lightenstein, Chem. Eng. Prog., Dec, 1964, p. 64.
- [5] Chem. Eng. Jan. 15, 1976, p.p. 116~128.
- [6] The Oil and gas J. Aug. 25 1975, p.p. 92~95.
- [7] Chem. Eng. Sept. 15, 1975, p.p. 70C~70F.
- [8] Hyd. proc., 55(1), 149~154(1976).
- [9] ibid, 55(4), 161~166(1976).
- [10] International Seminar on Petrochem. Industries, Baghdad, Iraq, Oct. 25, 1975, Paper No. D4.
- [11] Dorn and Maddock, 'Design Pyrolysis Heater for Max profits', petrochem. Development' 72, p. 79.
- [12] The Oil and gas J., Nov. 1976, p.p. 179~182.
- [13] Hyd. proc., 57(3), 129~134(1978).
- [14] ibid, 56(5), 169~172(1977).
- [15] The Oil and gas J., June 6, 1977, p.p. 171~172.
- [16] Evans, 'Introduction to Petroleum Chemicals' Pergamon Press, 1961, p.p. 84~91.
- [17] Chem. Eng. Prog., March 1965, p. 77.
- [18] Harward Introduction to Petroleum Chemicals' Pe-

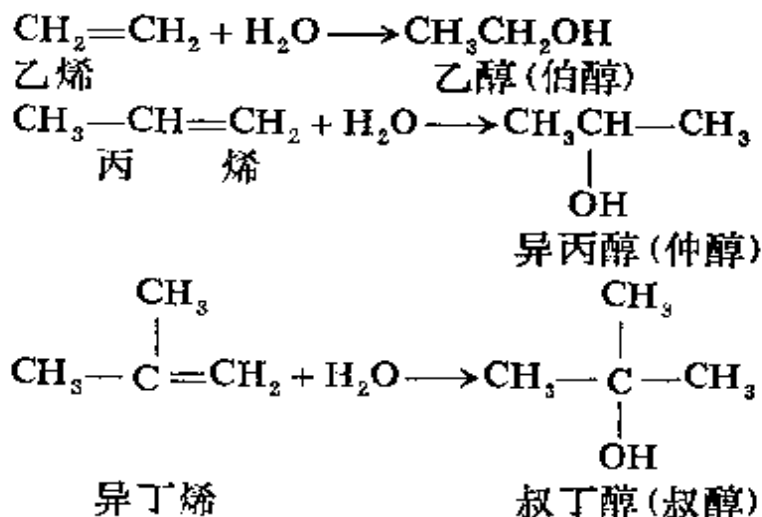
rgamon Press, 1961, p.59.

- [19] Chem.Eng., 74( 2 ) 1967; 74( 4 ), 1967.
- [20] Personal Communication from Stamicarbon NV,  
June 16, 1971.
- [21] Hyd.Proc. 50(11), 196(1971).
- [22] Mod.Plastics, 48( 1 ), 20(1971).
- [23] Ind.Eng.Chem. 48( 7 ), 1152~1155(1956).
- [24] ibid 59( 7 ), 29~34 (1967).
- [25] Plastics Inst.Trans. & J., 34(111), 219~27(1966).
- [26] Belg.723,775 to Union Carbide, May13, 1969.
- [27] Chem.Eng.News, Sept. 7 , 1964, p.25.

## 第七章 烯烃的水合反应

### § 1 概述

烯烃水合制醇类的反应是石油化学工业中比较重要的工艺过程之一。但是烯烃的水合产物，除了乙烯以外，总是得到仲醇和叔醇，例如丙烯的水合生成仲(异)丙醇，异丁烯的水合生成叔丁醇，



因此，乙醇以外的所有伯醇，都不能用水合方法制取，而必须借助于其它的合成途径。例如正丁醛的加氢制正丁醇或借Oxo合成法由烯烃来制取直链和含有侧链的伯醇。

烯烃的水合有两种常用的方法，它们是：

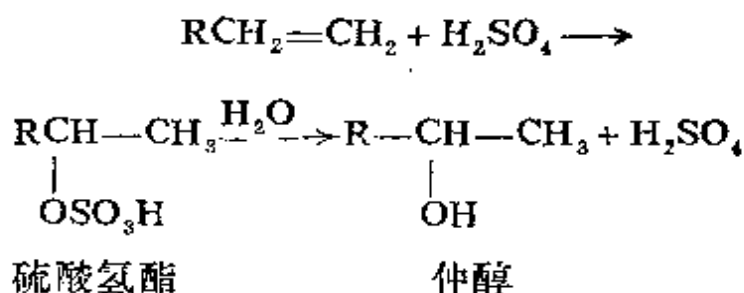
(1) 吸收稀释法或称间接水合法。先使烯烃吸收在硫酸中，并与硫酸反应形成硫酸氢酯和硫酸二酯的中间物，然后进行稀释及水解而生成醇。

(2) 催化直接水合法。烯烃在液相或固相催化剂的存在下，与水蒸气进行直接水合成醇。

硫酸吸收稀释法是比较老的方法，由于副反应较多，产品质量较差，而且需要浓缩被稀释的硫酸液，因此已被直接水合法所代替。但另一方面吸收法的生产工艺比较简单，技术要求不高，所以在一些国家中，仍有采用这种方法进行生产的。

### (一) 硫酸吸收稀释法

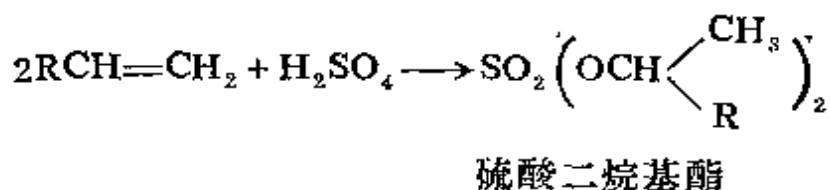
此法的主要反应为：

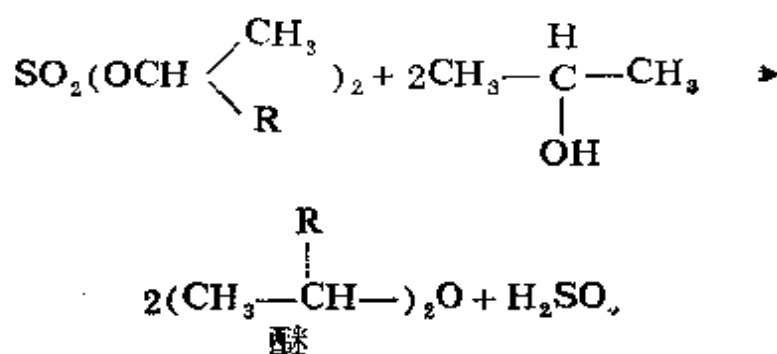


吸收过程在50~98%的硫酸中进行，酸浓度的选择与被吸收的烯烃有关。硫酸对各种烯烃的吸收程度按下列顺序而递增，即乙烯<丙烯<正丁烯<异丁烯及其它叔烯烃。事实上这种吸收难易的差别正是前面利用来作为分离烯烃混合物的基础。

吸收的速度随温度的升高而增大，但同时也使聚合反应及其它副反应加速。提高硫酸的浓度也产生同样的效果。因此在选择反应条件时，必须使各种有关因素得到合理的平衡，即既可获得较快的吸收速度，又能使原料的损失达到最低值。另外，如果可能的话，吸收最好在液相中进行，因为这样可以加压操作，提高吸收效率。

主要的副反应是形成醚类、聚合物和硫酸二烷基酯。



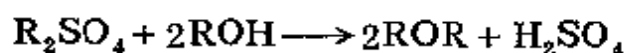


形成聚合物的倾向，与硫酸氢酯的情况一样，也是按下列次序而递增，即乙烯<丙烯<正丁烯<异丁烯及其它叔烯烃。提高酸的浓度和吸收的温度将促使聚合物的形成，不过这些反应条件，对于每种烯烃各有不同的极限，超过这个限度时才会加速生成聚合物，提高碳化作用和二氧化硫的形成。表7-1列出了各种烯烃的不同极限值。

表7-1 烯烃-硫酸反应条件的极限值

烯 烃	硫酸浓度的一般范围，%	温度的一般范围%，°C
乙 烯	90~98	<85
丙 烯	70~85	25~40
正丁烯	70~85	20~30
异丁烯	50~65	15~25

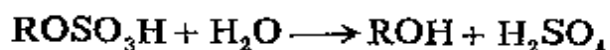
增加反应压力，酸的浓度和烯烃对酸的比例都会加速硫酸二烷基酯的生成。这些副产物在工业上用途不大，水解又很困难，而且还是生成醚类的主要来源。



硫酸二酯                      醚

由于这些原因，常在水解以前先把硫酸二烷基酯从硫酸氢酯中分离出来，以免发生上述的反应。

烷基硫酸氢酯可借加水稀释并加热的方法使之水解：



当加水稀释时，因硫酸二酯较难水解，可以非水相的形式



分离出来，于是把这些二酯类除去，就不会影响以后的水解了。

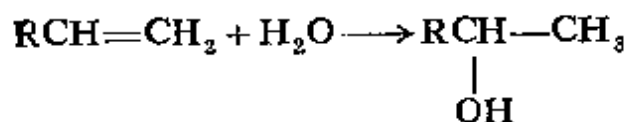
硫酸液的稀释度受到两个因素的控制：第一，必须稀释足够，以防止加热时逆反应的发生（即醇脱水生成烯烃的反应）；第二，也不能稀释过度，应从经济上考虑到浓缩稀酸的费用。

浓缩稀酸的过程还应该考虑另一个实际的问题，即酸内常含有一些焦油和有机磺酸盐。这些物质必须借氧化法把它们除去，而其中唯一方便的氧化剂就是硫酸本身，但氧化过程需要用85%以上的浓硫酸才能发生。把硫酸浓缩到70~75%是比较容易的，用一般简单的设备就能达到目的，但进一步的浓缩就会因为产生三氧化硫烟雾而遇到许多问题，而且需要采用特殊的蒸发器进行真空蒸发，费用既大，又很麻烦，不能不考虑其它的解决办法。有些工厂已经不再把这些稀酸重新蒸浓，而供作其它工业的用途，例如用于生产过磷酸盐化学肥料。

生成的醇通常多借汽提法先从稀酸中汽提出来，然后用蒸馏法获得一定浓度的醇、水共沸物。如果要得到无水醇，这些共沸物还必须进一步干燥。一般的方法是加入第三种组分，它能够与水形成沸点更低的共沸物，或含醇很少的三元共沸物，以便从醇中完全除去水分。

## （二）催化直接水合法

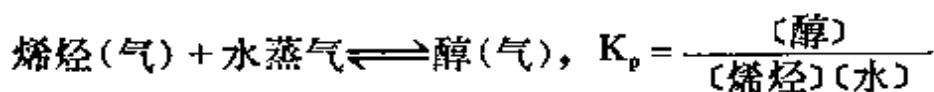
从形式上来看，催化水合反应好象就是在烯烃中直接加入一分子的水



实际上在大多数催化反应的过程中，也是先通过类似硫酸氢酯的中间化合物，然后生成的中间体以同等的速度进行水解而得到醇类物。

早期的催化反应，烯烃和水都是以气相的状态进入反应

器，得到的醇类产物也是以气相的状态引出，因此醇的生成转化率就受到热力学平衡关系的限制。



这个平衡关系曾由一些科学工作者进行了试验测定，其中由史丹莱(Stanley)等得到的平衡常数列于表7-2， $K_p$ 随温度的变化关系则表示在图7-1中。

表7-2 烯烃气相水合的平衡常数

烯烃	醇	$\log K_p$	$\Delta H$ , 卡/克分子
乙烯	乙醇	$\frac{2,100}{T} - 6.195$	-9,600
丙烯	异丙醇	$\frac{1,950}{T} - 6.060$	-9,000
正丁烯	仲丁醇	$\frac{1,845}{T} - 6.395$	-8,450
异丁烯	叔丁醇	与异丙醇同	与异丙醇同

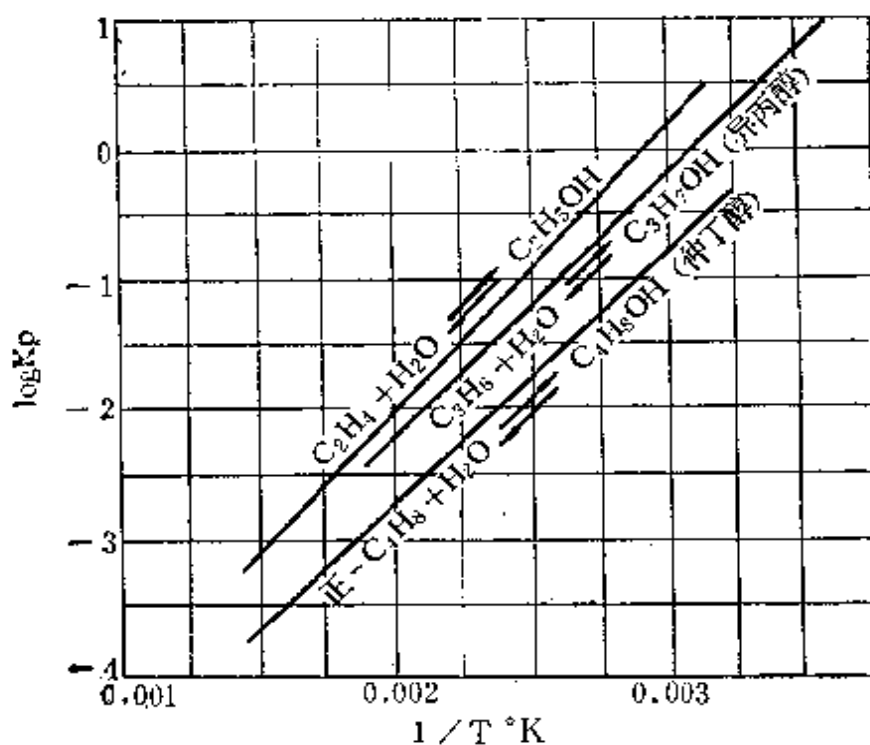


图7-1 烯烃水合中平衡常数对温度的关系

从表7-2中可以看到，醇类在常压下的平衡浓度，即使温度达150°C也是很低的。当烯烃与水以等分子的比例进行反应时，各种醇类在150°C及1大气压的平衡浓度乙醇0.4%、异丙醇0.2%及仲丁醇0.03%。

气相水合具有下列特征：

(1)平衡转化率随温度的升高而减少，而高压操作则对转化率有利。

(2)与稀释法比较，反应很慢，因此水合作用应在尽可能高的温度下进行，以便达到实际可用的反应速度。

(3)固体接触催化剂的反应速度比液体催化剂的速度慢，当采用固体催化剂时，反应温度应较高。

(4)在可对比的条件下，各种烯烃的水合速度随下列次序而递增，即乙烯<丙烯<正丁烯<异丁烯。

(5)各种烯烃随温度升高形成聚合物的倾向，也按上述次序而递增。

(6)由于转化率很低，存在着从反应气体中分出醇类时如何使热损失和压力损失达到最低限度的问题。

操作条件的一般范围，是150~350°C和60~80大气压。常用的液体催化剂为稀硫酸或稀磷酸。固体催化剂则包括一般的脱水剂例如磷酸，简单及复合磷酸盐以及经过促进和未经促进的活性氧化铝等。各种不同方法的应用，在下面的烯烃水合反应中分别加以叙述。

## §2 乙烯的水合反应——乙醇的生产

### 一、生产方法

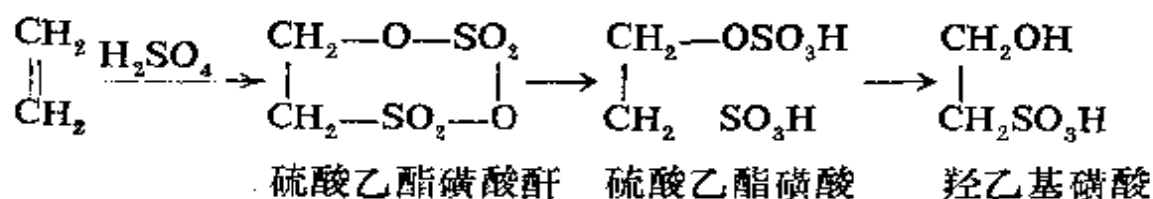
生产乙醇的路线，目前吸收稀释法和催化水合法都在采用。

#### 1. 吸收稀释法

包括以下几个过程：(i)将乙烯吸收在浓硫酸中。(ii)稀释、水解并蒸出生成的乙醇。(iii)浓缩稀硫酸(这个过程也可

以不进行，将稀硫酸另作其它用途)。

所用的乙烯必须不含易与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作用的高级烯烃。虽然也可以使用混合烯烃(例如乙烯和丙烯)，但这种方法很难得到高纯度的醇。乙烯与浓酸的作用很慢，以致有时需要把温度提高到临界点以上来加快反应的速度，当然提高操作压力对反应也是有利的。但另一方面，吸收温度也不能超过 $80\sim 85^\circ\text{C}$ ，以便降低碳化和聚合的反应。酸的浓度则不应大于98%，以防止一系列副产物的形成。



实现这个过程的方法曾由卡里(Carle)及史杜瓦尔德(Stewart)[1]作了较详的描述。这个过程并不要求很纯的原料气，常用的是96%的乙烯，吸收操作可参考乙烯的分压在12~30大气压内进行。当用96%的乙烯时，操作压力是24大气压，温度则在 $55\sim 75^\circ\text{C}$ 内变动。从吸收的观点来说，理想的硫酸浓度应该是98%，但考虑到浓缩的费用，多以采用96%的浓度，如果低于96%就不合适了，因为96% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的吸收量要比93%的酸大75%。

乙烯不容易溶于 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中，这无疑将限制了反应的初始速度，直至进行了一定程度的酯化反应后，乙烯才能比较容易地溶于生成的硫酸氢酯中，并开始加快反应的速度。

将吸收液送至1.5大气压的闪蒸鼓中，蒸出未作用的乙烯，然后进入洗涤塔。添加充分的水，使酸稀释至45~50%的浓度。在稀释过程中，温度升高，于是就在高于吸收温度大约 $10^\circ\text{C}$ 的条件下水解1.5~2小时，而后送至汽提塔。

在汽提段中，使醇及醚从稀酸中汽提出来。得到的汽提产物约含5%的醚和50%的醇，可在冷凝之前，先用苛性苏打液洗涤，然后送入蒸馏段进行提纯。

蒸馏段由两塔组成,在第一塔中从塔顶分出乙醚,塔底釜液送入第二塔,从顶部得到含乙醇95.6%(体)的乙醇-水共沸物,沸点 $78.15^{\circ}\text{C}$ ,与纯乙醇的沸点 $78.38^{\circ}\text{C}$ 非常接近。因此如果要制取无水的纯乙醇,采用一般的方法是不能得到的,必须借加入第三种组分(溶剂),使与水生成更低的共沸物方有可能。苯能与水及醇形成沸点 $69.7^{\circ}\text{C}$ 的三元共沸物,其重量组成为苯64%,乙醇31%及水5%。经过这样继续不断的处理,水都成为共沸物而被除去,从而获得纯乙醇。

这个方法的乙醇产率(以乙烯为基准)为90%,大约有4~7%的乙烯转化成乙醚。这些乙醚产物可以送回硫酸吸收器,使之形成硫酸氢酯,也可以分离出来作为商品出售。

从汽提塔底部引出的稀酸液,如果需要浓缩的话,须经两次蒸馏成为96%的酸,这是此法的主要缺点之一,故一般供作它用。

## 2. 催化水合法

气相催化水合的近似平衡常数如表7-1所示,以后发表的数据变动也不大。

液相催化过程曾经进行了在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 及25~100大气压下使乙烯通过稀硫酸或稀磷酸的试验,但没有工业生产,由于腐蚀问题没有解决的缘故。现在直接催化水合法已多采用载在硅藻上的磷酸固体催化剂,基本操作条件如下〔2〕:反应温度 $325^{\circ}\text{C}$ ;反应压力68大气压;水对乙烯的分子比0.6:1;空间速度(标准状态气体容积/分·催化剂容积)30;乙烯单程转化率4~5%;选择性95~97%。

上述条件的选择是从经济方面的因素来考虑的。乙醇的平衡浓度随温度的升高而迅速下降,但反应速度则随温度而增加(图7-1)。卡里和史杜瓦尔德曾将每种反应参数的变化影响列表加以对比,证实上述所选择的条件是适当的。虽然从理论上来说,单程转化率至少应为20%才是合理的,但在经济上未必有利,因为要达到这样高的转化率,操作压力和水对乙烯的分

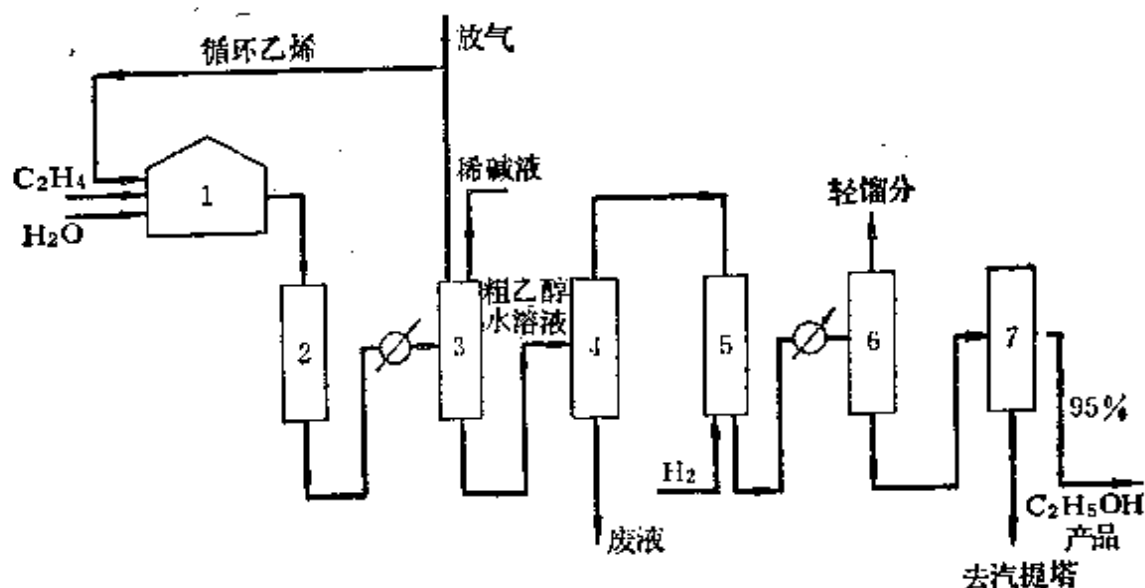


图7-2 直接催化水合制取乙醇工艺流程图

1—预热器；2—反应器；3—洗涤塔；4—汽提塔；5—氢化器；6—轻馏分脱除塔；7—蒸馏塔

子比都要很高才行。这个方法的工艺流程示于图7-2。

乙烯与水的混合物经预热并蒸发成蒸汽后，在加热器中热至反应温度，然后自上而下通过催化剂床层。反应器为衬铜的圆筒形容器，填以浸有磷酸的氧化硅小粒。在反应过程中，磷酸不断挥发损失，因此需要在床层的顶部经常喷入磷酸液。

从反应器底部出来的气体用稀碱液进行洗涤，中和掉微量的磷酸，同时大部分乙醇被冷凝，未冷凝的部分用循环气中的水洗涤。循环气回到反应器之前须放气，以防止甲烷及乙烷的积累。在实际生产中，放出的气体通常可送至附近的乙烯生产车间。

稀乙醇借汽提法加以浓缩，汽提出来的乙醇蒸气通过装有镍催化剂的氢化器进行加氢反应，使微量的乙醛及高级醛类转化成醇。处理后的粗乙醇再经脱水蒸馏而得成品。生成的乙醚副产物或以成品出售或循环回到反应过程中，可根据具体情况，加以处理。

这个方法与稀释法比较，其优点在于可以免除 $H_2SO_4$ 带来

的一系列麻烦问题。不过它的单程转化率较低，需要进行多次循环。

各国曾对上述方法作了多方面的改进。德国改用了经氧化锌促进并载于硅胶上的还原氧化锡作催化剂，操作条件为250~300°C和300大气压。乙烯与水从反应器的顶部进入，而从底部得到20%的乙醇水溶液。由于产量不高，每天每公升催化剂只产1公升乙醇，因此未获实际应用。

另一种英国的改进方法是用蓝色氧化锡作催化剂<sup>[8]</sup>，丁烯、水蒸气和一些液体水在300~345°C及300大气压时，自上而下通过催化剂。这是一种部分液相部分气相的过程，它的平衡关系比真正的气相反应有利于乙醇的生成。

### 3. 其它生产方法

当前用乙烯生产乙醇的方法已成为工业国优先发展的方向，但其它一些国家，特别是石油化学工业还不十分发达的国家，发酵的方法仍是提供乙醇的重要来源。常用的发酵原料有糖蜜、酒渣以及纸浆厂的硫酸盐废液等，这些物料都是有关工厂的副产品，正可以起到综合利用的目的，而且发酵技术已有长久的历史，生产工艺比较成熟，建厂规模可大可小，比较灵活，因此在发展乙烯生产方法的同时，也没有必要放弃这种传统的生产路线。

## 二、乙醇的工业用途

乙醇的主要用途是生产乙醛，共用量约占总数的50%；其余的部分有一半用来制取氯乙烷、乙酸等，另外一半则作为溶剂及其它用途。在第二次世界大战期间，乙醛曾大量用于顺丁橡胶的生产，现在苏联和印度等国家，仍有采用这种方法进行生产的。

近年来，由醇生产乙醛的路线遇到一个强有力的竞争对手，即乙烯直接氧化制乙醛。这条路线由乙烯一步制成乙醛，产率也很高，几乎达到95%。因此这几年来乙醇的产量增加不

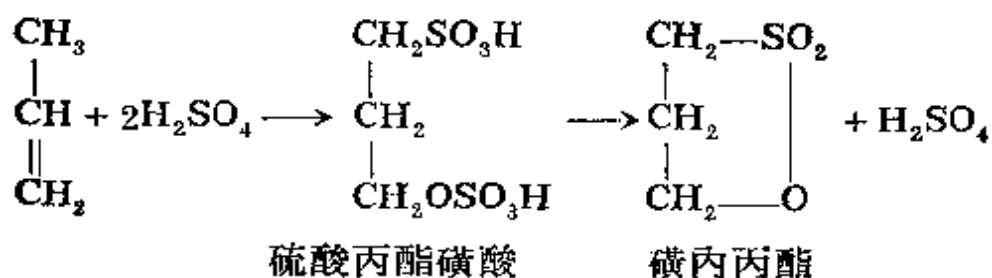
大，而且用作溶剂的增长率要比用作合成原料的增长率来得快〔4，5〕。

### § 3 丙烯的水合反应——异丙醇的生产

#### 一、生产方法

异丙醇是第一个由石油烯烃得到的醇类产物，几个已经建立的工厂都是采用稀释法来生产的。丙烯的水合作用比乙烯容易得多，但同时也容易发生聚合反应。通常的原料气是丙烯-丙烷混合物，不含  $C_2$  和  $C_4$  馏分，由石油的催化裂解或由丙烷及石脑油的热解生成，其中前一种方法得到的气体含丙烯40~60%，而后者生成的热解气中，则丙烯含量可达90%以上。所用硫酸吸收剂的浓度为70~93%，一般用80~85%。吸收过程多在液相中进行，这样虽然需要加压操作，但能够获得有效的接触，温度的控制也比较简单。反应温度须低于40°C，压力和高效率的搅拌是提高反应效率的重要因素。异丙醇的产量达0.6公斤/公斤 $H_2SO_4$ 。

在丙烯的吸收过程中，除发生硫酸氢酯的主要反应外，也生成一些硫酸丙酯磺酸，并进而脱去一分子 $H_2SO_4$ 而形成磺内丙酯。



反应后液体分为两层，将酸液层与上面的丙烷层分开，送去进行水解。水解过程与生产乙醇时一样，也需要将酸液稀释加热以促进它的水解，稀释度一般达到50%即可。生成的异丙醇借汽提法加以收集，再经分馏获得含异丙醇87.7%（重）及含



水12.3%(重)的共沸物,沸点80.35°C。要制取无水产物,可再添加适当的溶剂如苯、甲苯、二甲苯或二氯乙烷进行共沸干燥以得纯品。

在这个过程中,有相当量的副产物形成,其中二异丙醚的含量达到醇重量的5%,可循环回到系统中使其再生成丙烯,异丙醇的最终产率约为95%。

德国的一个工厂曾用丙烯和正丁烯的混合物作为水合反应的原料。这种混合物是常压费-托法的一种副产物,其中含烯烃25~45%,在60°C及20大气压下使烃类保持液相与75% $H_2SO_4$ 反应时,每克分子 $H_2SO_4$ 能吸收0.66克分子的烯烃,只有少量硫酸二烷基酯及醚类形成。将得到的硫酸氢酯浓酸液稀释至30%进行水解,再经蒸汽蒸馏及共沸干燥而得到纯品。异丙醇的产率在90%以上,仲丁醇的产率则因有相当量的丁烯二聚物形成而稍低〔6〕。

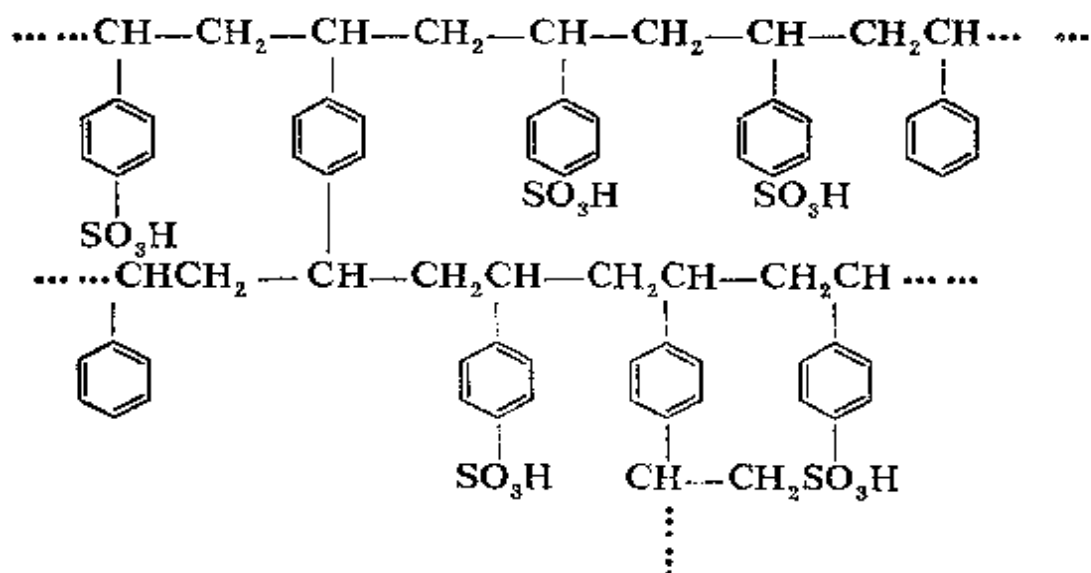
丙烯也能与乙烯同样的方法在液相或气相中进行直接水合。液相过程的一个特殊方法称尤西内德梅尔(usine de Meille)法〔7〕。该法的特点在硫酸的水合阶段中能直接形成游离的异丙醇。得到的产物用一种选择性溶剂进行萃取,而含有硫酸氢酯的酸液则循环回到吸收系统中。一个典型的例子是丙烯在50°C及1大气压下吸收于含有0.5%氧化铜催化剂的75% $H_2SO_4$ 中,生成的异丙醇用耐酸的丁基甲酚溶剂萃取,酸液层送回吸收器,溶剂层经蒸馏获得异丙醇,溶剂则回到萃取单元循环使用。

ICI(帝国化学工业公司)也提出了一种催化水合的方法,其过程如下〔8〕:水与丙烯以2.5:1的克分子比在250~290°C及250大气压下通过催化剂,空间速度为0.8~1公斤丙烯/小时·公斤催化剂,水以气相及液相的混合形式同时存在,丙烯则为气相。为了减少聚合物的生成,水与丙烯的分子比至少应维持2:1的比值。选用温度和压力的条件必须在这两种情况之间找到一个最佳值,即高于该条件时将促使聚合物的形

成，而低于250°C及100大气压的水平时，则转化率又嫌太低。ICI公司并建议用载在硅胶上并加有氧化锌促进剂的氧化钨和没有载体的蓝色氧化钨作催化剂，载体上的磷酸对这个反应也很适用。

最近德士古公司(Texaco)提出了一种用离子交换树脂作催化剂的新型催化水合法<sup>[9, 10]</sup>，在部分液相(水)部分气相(丙烯)的混合体系中直接水合成异丙醇，转化率达94%。

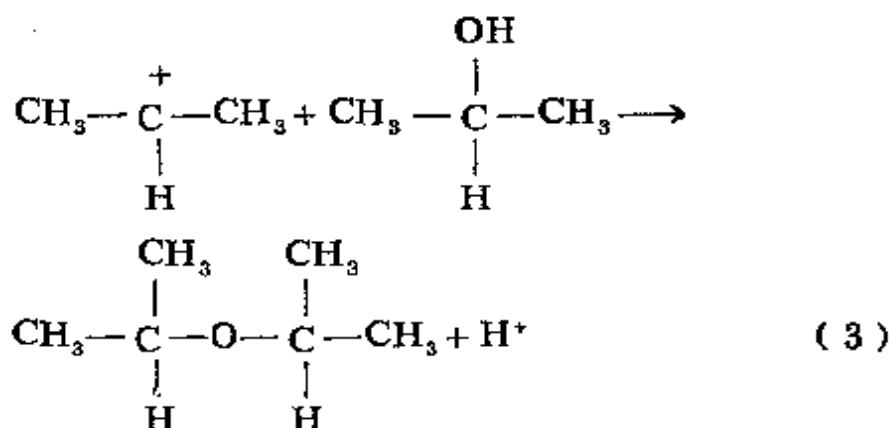
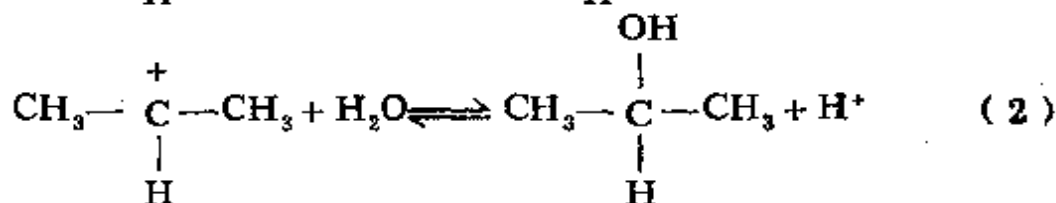
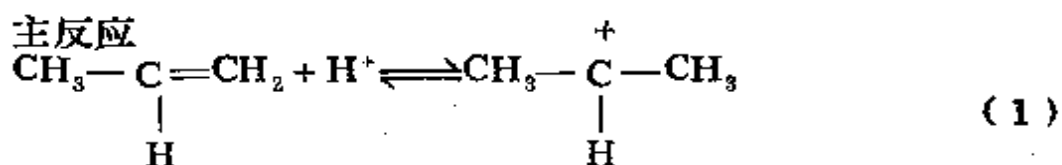
这个反应所用的催化剂是以苯乙烯为基料，并添加不同比例的二乙烯苯作交联剂，再经磺化处理而得到的一种阳离子交换树脂，其结构如下：



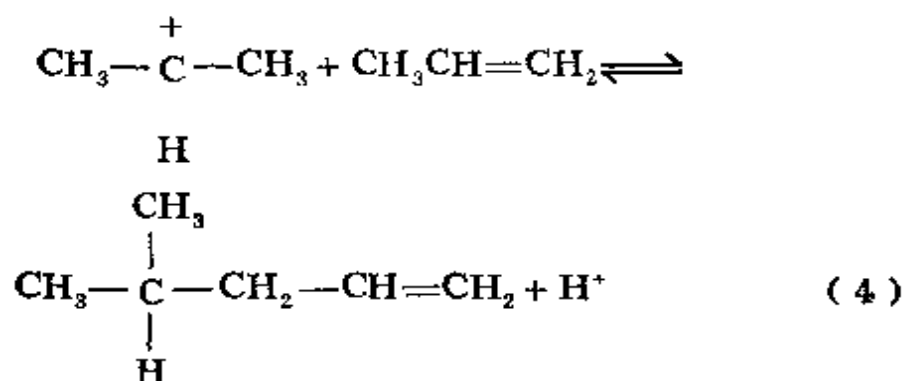
这种催化剂具有很高的催化效率，丙烯的单程转化率达5%，而且性能稳定，机械强度大，不易水解而失去原有的活性，使用寿命至少可达8个月，性能比已知的其它催化剂都要优越得多。由于催化剂的高活性，也使操作条件带来一系列的好处，例如可用92%或纯度更低的丙烯作原料，可在较低的温度及压力下进行水合反应，副产物很少，操作费用低等。自从建厂投产以后，生产一直很稳定，没有发生过任何重大的事故。离子交换树脂催化水合的反应机理及其生产工艺简述于下。

## 二、反应机理

由于这是一个汽、液、固的复杂体系，到现在还难以得出真正可靠的反应机理。近似的机理可能是：



副反应



在反应过程中，催化剂放出的 $\text{H}^+$ 先与丙烯形成阳碳离子，然后与水作用生成异丙醇。当异丙醇的浓度逐渐增大时，阳碳离子也能与异丙醇作用而得到二异丙醚〔反应式(3)〕，不过这个副反应非常慢，只是异丙醇的浓度大于15%或温度很高时才比较明显。水量不足或水在反应器中的分布不均时，阳碳离子也

会与丙烯作用形成丙烯聚合物(反应式(4))。实验表明,水对丙烯的最佳分子比是1:12.5~15.0,在这种情况下,副反应较少发生。

### 三、 生产工艺

这个反应的工艺流程示于图7-3中。

液态水及气态丙烯以1:12.5~15.0的分子比进入反应器的顶部,自上而下通过四个串连的固体催化剂床。反应在130~150°C及60~100大气压的条件下进行。反应时有大量热(12.3千卡/克分子)放出,因此每个床层都应装有急冷设备,以使温度保持恒定。生成的醇水溶液和残余气体从反应器的底部进入高压气液分离器,分出的液体与过程用水热交换后送至平衡槽,用NaOH液进行中和。从平衡槽出来的气体,经压缩后与未反应的气体混合,一同送入丙烯回收管道,以备提纯。中和过的液体进入汽提塔,除去二异丙醚副产物后送至蒸馏,从塔顶得到87%浓度的异丙醇,底部釜液经离子交换除去杂质后,循环回到系统中作为过程用水。异丙醇粗制品可加入苯共沸溶剂进行脱水,再经过两次蒸馏及活性炭处理以得纯品。

离子交换树脂催化水合法具有许多优点,主要有:(i)酸性腐蚀不严重,各种设备可用不锈钢制造;(ii)催化剂活性大,寿命长,机械性能好,抗水解能力强;(iii)可用92%纯度以下的丙烯原料;(iv)操作条件比较缓和,而且即使在130~150°C及60~100大气压的条件下进行反应,单程转化率仍能达到75%左右;(v)不存在污染问题。

### 四、 工业用途

异丙醇的主要用途是制取丙酮,其用量约为总产额的58~60%,其余部分则用作溶剂、医药、石油防冻剂以及有机试剂等。一种较新的应用是制取过氧化氢。

虽然丙酮也从其它的合成工业中大量生产,例如在由异丙

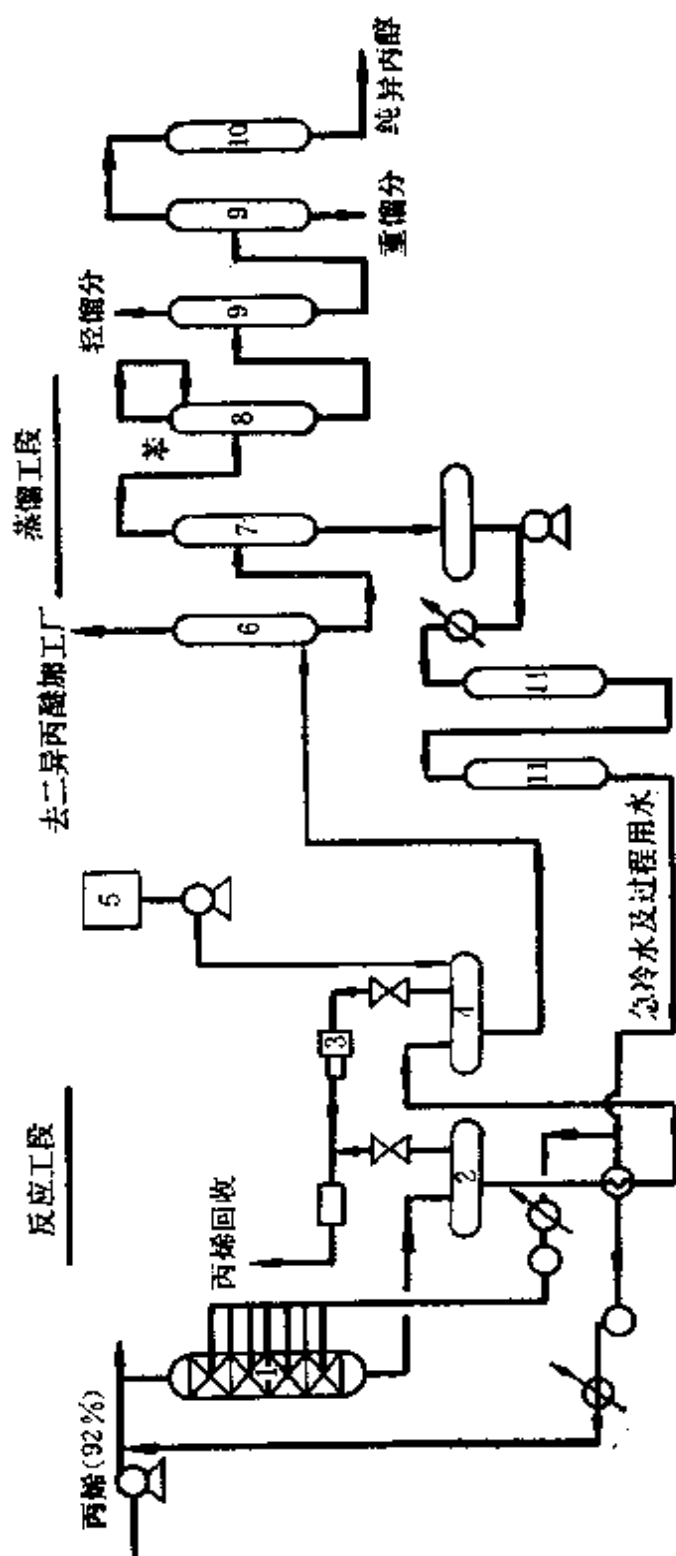


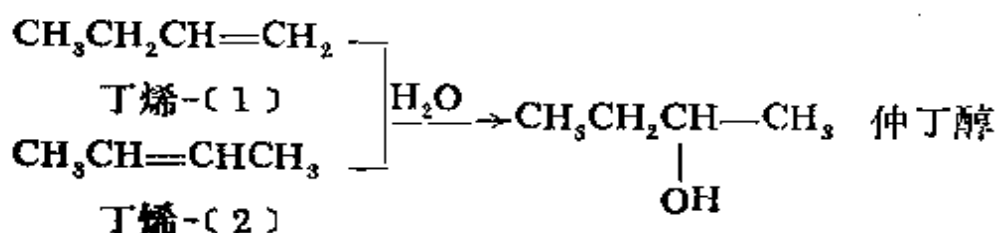
图7-3 借阳离子交换树脂催化水合法直接合成异丙醇的工艺流程图

1—反应器；2—高压分离器；3—压缩机；4—平衡槽；5—碱液槽；6—汽提塔；7—蒸馏塔；8—共沸蒸馏塔；9—精馏塔；10—干燥塔；11—离子交换器

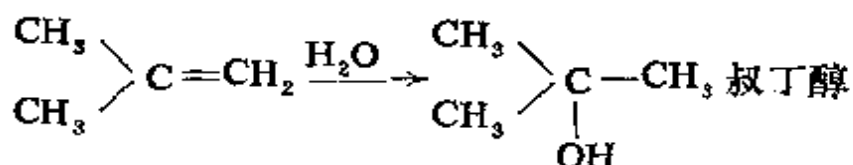
苯制取苯酚的过程中，每生产一分子的苯酚，就有一分子的丙酮生成，但由于异丙醇的方法，工艺简单，技术成熟，成本低廉，许多国家仍以它作为主要的生产路线。

## § 4 丁烯的水合反应——仲丁醇及叔丁醇的生产

丁烯-(1)和丁烯-(2)进行水合反应时，都得到仲丁醇。



异丁烯的水合则生成叔丁醇



异丁醇， $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ ，是一种具有支链的伯醇，不能用水合法直接生成，它是丙烯借Oxo合成法制取正丁醇时得到的一种副产物(参阅第10章)。

正丁烯在进行水合之前，必须把异丁烯和丁二烯除去，因为在正丁烯的水合条件下，异丁烯能发生聚合反应，而丁二烯则生成焦油或与正丁烯发生共聚。

正丁烯的直接水合很少采用，因为在反应过程中生成的聚合物太多，采用吸收稀释法，则反应相当顺利，而且比乙烯或丙烯的反应还要容易。一般的条件是在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 时用 $80\sim 85\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 吸收。为了减少聚合物的生成，这样的缓和条件是必要的。反应过程中放出的热可以借助于蒸发部分烃类的方法加以控制，烃类蒸汽经冷凝后回收使用。正丁烯被吸收后生成硫酸氢酯，尽可能维持低温以防止硫酸二酯的形成。酸液按一般方法加水稀释至50%左右，然后加热分离出仲丁醇。稀释时液体

分成两层，上层为含有少量仲丁醇的丁烷层，下层为含硫酸氢丁酯的酸液。分出上层并将其中所含的仲丁醇借蒸馏法加以回收。稀酸液中水解生成的仲丁醇与水形成含醇68%（重）的共沸物，沸点88°C，很容易从酸液中分离出来。在提纯阶段中，聚合物组分可用作生产丁醇时的脱水剂，为此目的，丁醇产率以限制在85%左右为宜。

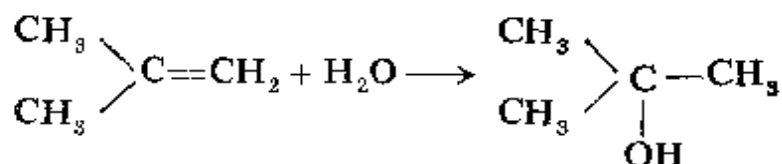
丁醇的生产也常采用尤西内德梅尔法〔7〕，它的优点前面曾经提到在于能直接得到游离醇。其反应过程是使正丁烯在50°C及1大气压下吸收于含有0.5%氧化铜的72%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，然后用磷酸三甲苯酯(耐酸溶剂)萃取出酸液中的仲丁醇，经中和后再借蒸馏取得纯品。

仲丁醇可用作溶剂及生产仲丁酯，但最主要的应用是作为生产制取甲乙酮(丁酮)的中间体。

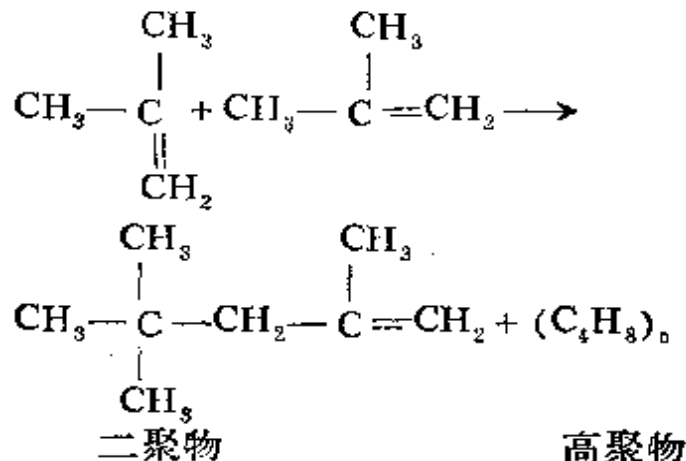
叔丁醇是借异丁烯与硫酸的作用制成的。异丁烯与所有的叔烯烃一样，对硫酸的反应比其它类烯烃快得多。实践表明异丁烯在硫酸中的吸收速度比丁烯-〔1〕或丁烯-〔2〕的速度大200~400倍。

异丁烯与硫酸可能发生两种反应:

(1) 直接水合成叔丁醇:



(2) 生成二聚物及高聚物:



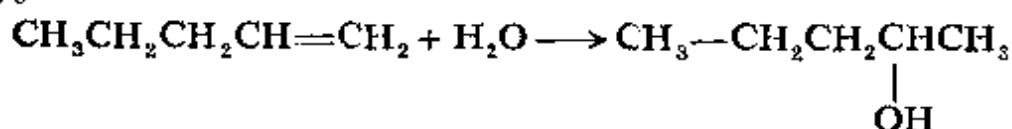
在缓和的条件下(低的酸浓度和低的温度)有利于发生水合反应。一般的条件酸浓度50~65%和温度10~30°C, 反应在稍高于常压的液相中进行, 可直接得到叔丁醇。在分离过程中, 由于叔丁醇比仲丁醇容易脱水, 所以必须把酸液冲得很稀甚至加以中和, 或用甲酚等溶剂进行萃取。实际上叔丁醇常常是借蒸汽汽提法从稀酸液中分离出来的。如果酸液在未稀释前就加热, 则生成的主要产物是二异丁烯。叔丁醇也能与水形成含醇88%的共沸物, 沸点79.9°C(纯叔丁醇的沸点82.4°C), 可按一般的方法进行干燥。

叔丁醇不是一种特别有价值的溶剂, 但可用作芳环上的叔丁化剂, 例如在苯酚的苯环上引进一个叔丁基而生成叔丁基苯酚。它是一种油溶性酚醛树脂的中间体。

## § 5 高级烯烃的水合反应——高级醇类的生产

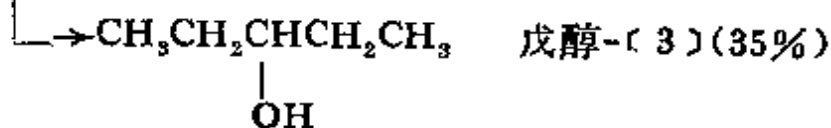
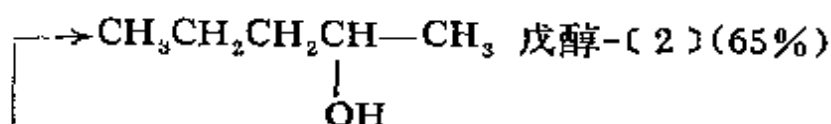
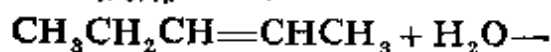
### 一、仲醇类——可借直接水合法制成

直链戊烯和己烯可借制取仲丁醇同样的吸收稀释法制成仲戊醇和仲己醇。反应在15~20°C温度下进行, 用82~90%的 $H_2SO_4$ 作吸收剂。在水合过程中, 戊烯-(1)几乎完全得到戊醇-(2), 戊烯-(2)则得到65%戊醇-(2)及35%戊醇-(3)的混合物。



戊烯-(1)

戊醇-(2)





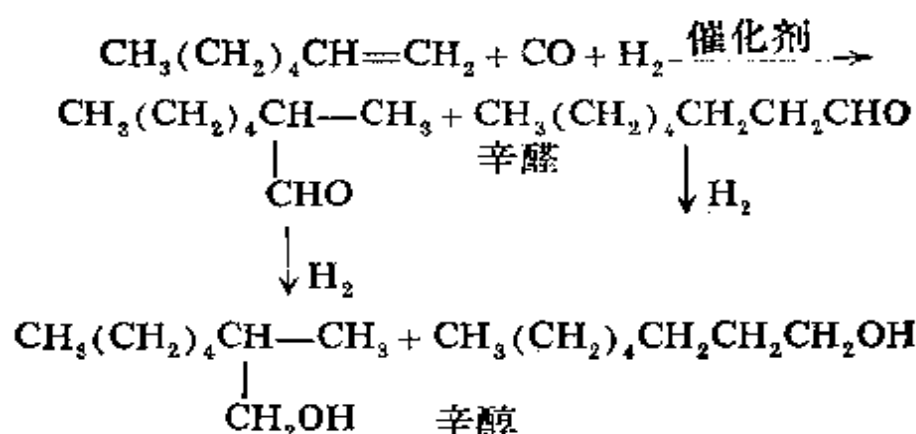
另一种制取高级仲醇的方法是用硼酸作催化剂的烷烃氧化法<sup>[11]</sup>。这个方法所得仲醇的产率很高，而且它们与氧化乙烯作用生成的乙氧基物是一类新型洗涤剂，既具有生物降解性，又有特别优良的去垢能力，因此无论在工业应用方面还是家庭使用方面，都得到迅速的发展<sup>[12, 13]</sup>。

## 二、伯醇类——只能用间接法制成

上述的一般方法不能得到高级伯醇。目前高级伯醇主要是以乙烯及丙烯等低级烯烃为原料借不同的合成方法制得的。基本的方法有下面几种：

### 1. Oxo合成法(Oxo Synthesis)

这是一种烯烃与一氧化碳及氢的反应，用钴或钴盐作催化剂，得到的产物为醇和醛的混合物，其分子的碳原子数比烯烃原料的碳多一个。将上述混合物进行加氢反应，使含有的醛也转化成醇，再经蒸馏而得伯醇成品。例如庚烯在150~200°C、150~250大气压及钴催化剂的存在下与一氧化碳及氢作用，则生成辛醇和辛醛的混合物。反应完成后，除去催化剂，送去催化加氢，使辛醛转化成辛醇，然后借蒸馏法分出辛醇(详细内容见第八章)。

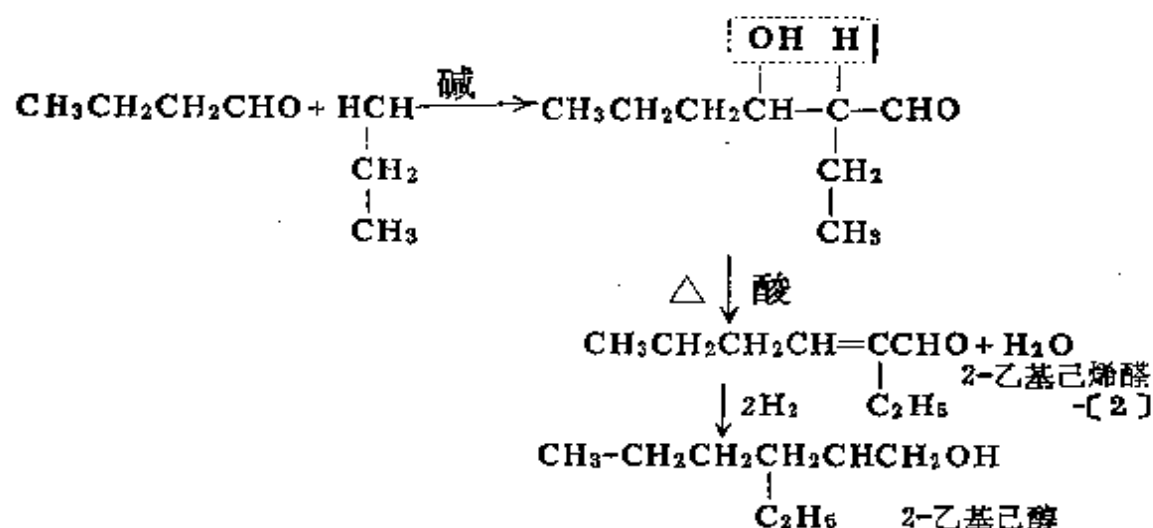


从上面的反应式可以看到，这个合成方法确切地说应该称为临氢甲酰化反应(Hydroformylation)，生成的产物除乙烯外

总是同时得到直链醇(正伯醇)和侧链醇(异伯醇)的混合物。当用丙烯及其它高级烯烃作为合成原料时,直链醇的比例,可借助于改善钴催化剂的组成,例如添加膦配合体而有显著的增大<sup>[14]</sup>。这个方法的特点是无论采用哪种烯烃原料,得到的产物总是伯醇。

## 2. 缩醇醛法(Aldol Process)

在少量碱性物质的影响下,含有 $\alpha$ -氢原子的两个醛分子能自行结合形成缩醇醛(Aldol)。加酸中和并稍稍过量使成酸性溶液,缩合物就脱去一分子水得到烯醛化合物,再经加氢反应而得伯醇。工业上广泛用于生产增塑剂的2-乙基己醇就是以正丁醛作原料借助于这种缩合法制成的<sup>[15, 16]</sup>。



2-乙基己醇是第一个大规模生产的高级伯醇,现在仍是醇类中最重要的合成中间体之一。所用的正丁醛原料最初也是通过缩醛法由乙醛制得,不过最近多已采用丙烯Oxo合成法的路线了。

## 3. Oxo-缩醇醛结合法

这个方法是以烯烃例如丙烯作原料,采用Oxo法的特殊催化剂体系,使丙烯一步生成2-乙基己醇。其中的一种特殊催化

体系是加有KOH的三丁基磷—羰基钴复合物，这种催化剂能使丙烯借Oxo合成法得到高度线型的丁醛结构，因而也就提高了2-乙基己醇的产率。

#### 4. 烷基铝增长法(也称Alfol法)[17, 18]

偶数高级伯醇可借助于在三乙基铝中加入乙烯的方法制得，生成的反应产物由分子量范围较宽的高级三烷基铝组成，将此产物经空气氧化后产生三烷氧基铝，再用98%硫酸进行水解就生成偶数碳的直链伯醇混合物。

三乙基铝的制取分两步进行：第一步先将细铝粉和适当的溶剂在球磨机中研磨使之活化，然后与循环的三乙基铝混合，并在压力下进行加氢反应得到二乙基氧化铝，第二步再使二乙基氢化铝与乙烯作用而生成三乙基铝。



得到的三乙基铝，一部分作为循环使用，其余部分送至聚合车间，用以制取高级伯醇。

三乙基铝与乙烯的增长作用须在高压下进行，反应温度低于130°C，以防止烷基物的裂解。反应强烈放热，须用异戊烷作传热介质。

烷基铝非常容易氧化，但所用的空气需要干燥至露点达-73°C的程度。氧化反应在稍高于常压的情况下进行。它也是强烈放热反应，可以采用水冷，因烷氧基物与水的作用并不剧烈。

烷氧基物借98%硫酸的水解生成C<sub>2</sub>至C<sub>22</sub>的伯醇。分出的产物先用苛性苏打液除去微量的酸，然后再用水洗，得到的粗品借蒸馏法进行脱水，然后分馏成单一馏分或是几种组分的混合物。高级醇的蒸馏须在减压下进行。

#### 5. 氢解法

偶数高级伯醇也可以借脂肪酸或其甲酯与氢的还原作用制得。还原反应在大约200大气压和300°C的条件下进行[19]。采用特制的粉状氧化铜催化剂，以淤浆状态进入装有搅拌器的连

续式反应器中。如果用椰子油作为脂肪酸的来源,得到的产物是 $C_8$ (少量)至 $C_{18}$ 的偶数伯醇,而牛脂的脂肪酸则主要得到 $C_{16}$ 及 $C_{18}$ 的伯醇。虽然这个方法也可以直接用三甘油酯作原料,不过通常都是首先借醇解法制成脂肪酸甲酯,并在预处理阶段中将甘油回收,作为商品出售。

### 三、高级醇类的工业用途

高级醇主要用于增塑剂及洗涤剂的生产,其中含碳 $C_8 \sim C_{11}$ 的醇类多用来制取增塑剂, $C_{12} \sim C_{18}$ 的直链醇则几乎全部用来制取洗涤剂,估计在今后一般时间内,高低醇仍将是这两类产品的原料。

增塑剂大多以邻苯二甲酸二-2-乙基己酯,通称邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)的形式供作聚氯乙烯(PVC)增塑的需要。应用这两种助剂制成软聚氯乙烯的制品,在许多通用目的中,具有很好的综合性能。此外还有邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)与DOP或DIOP的混合剂以及直链和少量支链伯醇的邻苯二甲酸酯,综合性能都很好,最后一类还具有特别优良的低温性能,使聚氯乙烯制品能在 $-30^{\circ}\text{C}$ 低温下使用而不会发生龟裂的现象。这些优良产品也都是由高级醇类制得的。

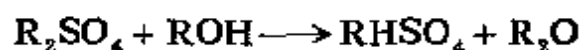
$C_{12} \sim C_{18}$ 的直链醇以硫酸盐、乙氧基物及乙氧基硫酸盐的形式制成的洗涤剂。它们既具有生物降解的性能,去垢能力又特别强,应用范围越来越广泛,还会有更大的发展。

高级直链醇除了上述主要用途外,还可用作食品添加剂<sup>[20]</sup>,制取丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,润滑剂及燃料的添加剂、树脂稳定剂、农业药剂等。

## § 6 醚类的生产

醚是制取醇类时的副产品,它是在水解硫酸氢酯的过程

中，由硫酸二酯与醇的相互作用生成的。



硫酸二酯

醚

如果需要专门制取的话，可以把醇蒸气在190~250°C温度下通过明矾或活性氧化铝催化剂进行气相催化脱水而生成，混合醚类例如叔烷基混合醚的生产则在硫酸的存在下使醇加入叔烯烃中而制得。常见醚类的沸点列于表7-3中

表7-3 简单醚类的沸点

名 称	分 子 式	沸点, °C/760mm
二甲醚	$(CH_3)_2O$	-23.6
甲乙醚	$CH_3OC_2H_5$	7.9
二乙醚	$(C_2H_5)_2O$	34.6
二正丙醚	$(CH_3CH_2CH_2)_2O$	91
二异丙醚	$\left( \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \right)_2O$	67.5
二正丁醚	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$	142
二仲丁醚	$\left( \begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \right)_2O$	121
二异丁醚	$\left( \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CHCH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \right)_2O$	122.5
二叔丁醚	$[(CH_3)_3C]_2O$	107
甲基叔丁基醚	$CH_3OC(CH_3)_3$	55.6
乙基叔丁基醚	$C_2H_5OC(CH_3)_3$	73
二正戊醚	$(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2)_2O$	190
二异戊醚	$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2O$	172.5

醚类中最重要的是二乙醚，简称乙醚，在各种合成工业中大量用作溶剂和在医药中作为麻醉剂。制取方法除可用乙醇的气相催化脱水合成外，也可在140°C时将乙醇蒸气通入硫酸与乙醇的混合液中(分子比1:1.2)而生成。二异丙醚也是很好的溶剂，并用作高辛烷值燃料的一种组分。它比二乙醚具有容易形成过氧化物的倾向。

## 参 考 文 献

- [1] Chem and Ind., May 12, 1962, p.830.
- [2] Hydrocarbon processing, 57(4), 160~161(1978).
- [3] I.C.I., B.P. 691,360.
- [4] Chemical Week, Jan. 12, 1977, p.p.26~27.
- [5] Chem. & Eng News, Jan. 10, 1977, p.p.12~13.
- [6] B.I.O.S., 131.
- [7] F.P. 799,704.
- [8] Chem.Age, Sept. 1959, p.341.
- [9] 1972 Petrochemical Handbook, Hyd.Proc. 54(11), 113(1972).
- [10] 1975 Petrochemical Handbook, Hyd.Proc. 54(11), 155(1975).
- [11] Hydrocarbon processing, 57(1), 145(1978).
- [12] Chem.Eng., 77(2), 86~88(1970).
- [13] Detergents and Specialities 7(5), 33(1970).
- [14] Eur.Chem.News, Polymer Intermediates, 18(456), 14~17(1970).
- [15] 1977 Petrochem. Handbook, Hyd.Proc., 56(11), p.163.
- [16] Hydrocarbon processing, 55(4) 129~130(1976).
- [17] Chem.Eng.Progr., May 1962, p.85.
- [18] Hyd.proc.and pet.Ref., Nov.1963, p.140.
- [19] Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed. Vol. 1, p.p.544~550, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [20] Oil, Paint and Druy Rep., 200(19), 3, 16(1971).

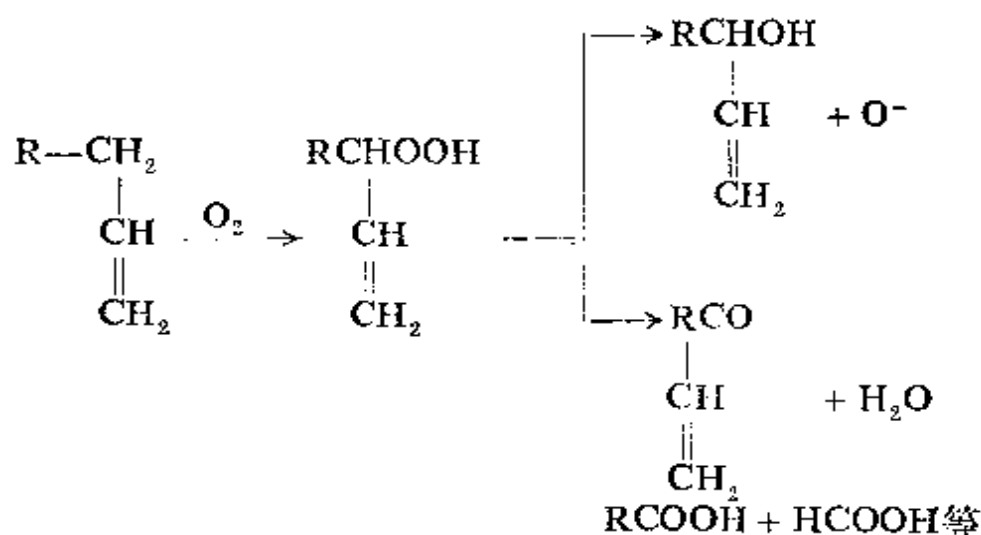
## 第八章 烯烃的氧化反应

本章讨论的氧化反应只限于把烯烃氧化成含氧有机化合物，而并不包括氧化生成其它的烃类。其中氧化烯烃部分，由于它在有机合成中的重要意义，将另辟一章单独加以讨论。

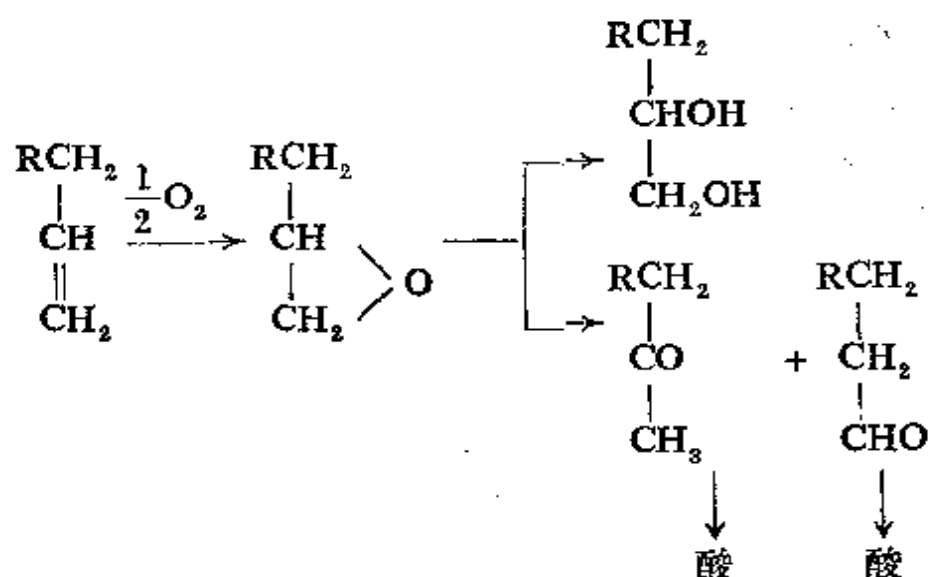
### § 1 烯烃的气相氧化

氧与过量烯烃进行气相氧化时，将生成一种或几种下列可能的含氧化合物：

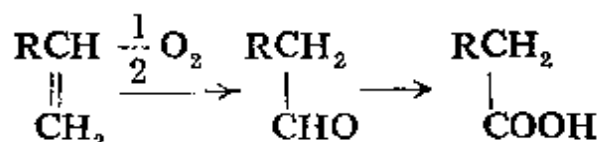
(1) 在双键相邻的亚甲基上形成过氧化氢物，然后分解成醇或羰基化合物，最后进一步氧化成酸。



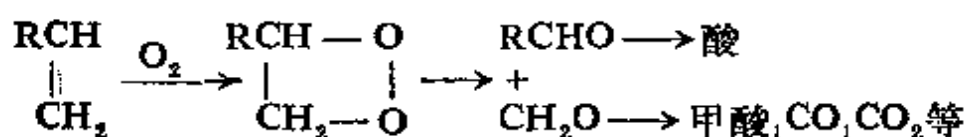
(2) 形成 1, 2-氧化物，它在水的存在下生成二醇类或发生异构反应转变为醛或酮，最后氧化成酸。



(3) 与双键直接结合的亚甲基氧化成羰基，然后进一步生成酸。



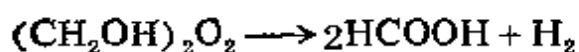
(4) 双键发生分裂产生醛或酮。



上述四种可能的反应，在适当催化剂的存在下，可使反应朝着某一特定的方向进行，从而获得我们所希望的产物。

乙烯在高温下与氧作用时，能直接转化成甲醛，最好的产率是在550~600°C及接触时间较短的条件下得到的。这在第十一章中再详细介绍。反应产物中也发现含有少量的乙醛和甲酸。伦赫尔(Lenher)就曾在300~500°C的温度范围内对上述的反应进行研究，他既采用了长接触时间单程转化的条件，也采用了短接触时间多次循环的条件。单程转化得到的冷凝产物中含有氧化乙烯、乙二醇、乙二醛、乙醛、甲醛、甲酸及水等。多次循环得到的主要产物是氧化乙烯和甲醛，而用较大的设备进行反应时，则分离出相当数量的二羟甲基过氧化物(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。这种物质很不稳定，容易分解成甲酸和氢。





二羟甲基过氧化物      甲酸

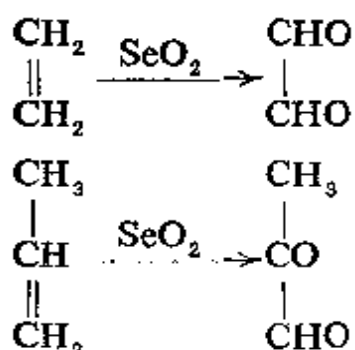
同样，牛威德(Newitt)和孟(Mene)在30~100大气压及210~270°C的条件下用乙烯、空气混合气进行反应时，则得到甲醛、乙醛、乙二醇、甲酸及乙酸等产物。

在对丙烯、氧混合物的试验中，伦赫尔只分离出乙醛、甲醛及甲酸，而牛威德等在12~18大气压及210~280°C条件下用过量的丙烯反应时，则得到氧化丙烯，丙二醇及甘油，同时还分离出各种醛和酸的混和物。

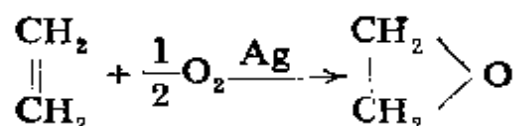
刘卡斯(Lucas)等在350~500°C温度下研究了丁烯-(2)的氧化，生成的主要产物是乙醛和丁二烯。已经鉴定到的其它产物有乙二醛、氧化烯烃、过氧化物和酸，但没有检测到甲乙酮。丁二烯可能是由2, 3-丁二醇的脱水生成的；丁二烯双键上的氧化则得到乙二醛。

上述是烯烃氧化的一般概念，有关烯烃气相氧化的机理，目前还没有完全弄清楚，不过大家都认为氧化是按连锁反应进行的，但要说明所有得到的产物，还是很不容易的。

产物的复杂性使工业应用要设法找到高度选择性的催化剂。利勒(Riley)和弗伦德(Friend)曾发现二氧化硒能使双键的亚甲基氧化成羰基。例如，乙烯在220~240°C氧化时，可得到80%以上产率的乙二醛；丙烯的氧化则得到甲基乙二醛(丙酮醛)。



选择性催化剂最重要的工业应用是以银作催化剂使乙烯发生直接氧化而生成氧化乙烯(也称环氧乙烷)。

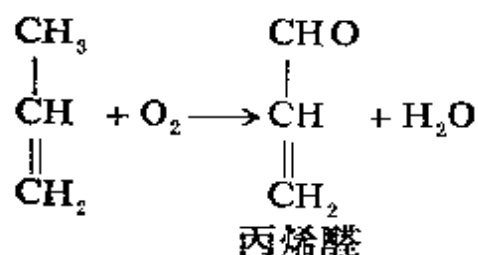


这个反应的重要性在于氧化乙烯具有多种多样的反应性能，而且这条路线也比其它生产氧化乙烯的方法优越。关于这个问题将在十一章中详细讨论。

## § 2 烯烃气相氧化的实际应用

### 一、丙烯醛和丙烯酸的生产

丙烯不能象乙烯那样，能够直接氧化成氧化丙烯，但丙烯分子中与双键相邻的甲基却容易被攻击而氧化成丙烯醛。



这个反应已由福格(Vogel)的试验加以证实[1]。他用C<sup>13</sup>标记的丙烯作原料，表明氧化的第一步是从甲基上脱去一个氢原子形成对称的过渡中间体，然后在中间体的任一端进一步氧化生成丙烯醛。即丙烯的氧化首先是进行脱氢反应。

丙烯氧化成丙烯醛的方法，在制取甘油、丙烯腈和丙烯酸的合成中，具有十分重要的意义。

丙烯酸及其酯类为丙烯酸类纤维、涂料、树脂、粘结剂等聚合物不可缺少的单体。早先以乙烯或乙炔为基础的生产成本较高，生产工艺也比较复杂。现由丙烯直接氧化的方法，即先由丙烯氧化成丙烯醛，再进一步氧化成丙烯酸(这两个反应可以分别进行，也可以一步完成)，操作过程非常灵活。由于丙烯来源丰富，价格便宜，所用原料又只需丙烯、氧(或空气)、水及催化剂，生产方法简单而安全，不存在污染问题。因此这

种方法具有强大的竞争能力，发展非常迅速。

这个方法从1969年正式投产，几乎同时由美国联合碳化物公司和日本催化剂化学工业公司研究成功<sup>[2]</sup>，所得结果大致相同，现将日本的发展情况简要叙述于下：

### (一)研究过程

日本化学工业公司于1960年开始研究了丙烯醛氧化制丙烯酸催化剂。后又寻找丙烯一步氧化成丙烯酸的催化剂，结果不够理想。于是又研究了两步氧化法的催化剂，即丙烯先氧化成丙烯醛再进一步氧化成丙烯酸的催化剂。在1966年先用一步法建立了一个月产10吨丙烯酸的中间厂。1968年后期建成一个年产10000吨的工厂。1971年，中间厂改用两步氧化法，结果比一步法好得多，操作非常顺利，催化剂的效率证明也很高，乃决定改用两先法进行生产。

### (二)催化剂

当丙烯用水蒸气作稀释剂，通过催化剂进行高温气相氧化时，首先形成丙烯醛，然后继续氧化成丙烯酸。

他们对一步氧化法和两步氧化法的催化剂都曾进行了系统的研究。前者使上述两反应同在一个催化床中进行；后者则将反应(1)和反应(2)分别在第一催化床和第二催化床中进行。

#### 1.一步法催化剂

这是一种多组分体系，由钼为主要成分的钴-钼多价金属氧化物组成。当丙烯：空气：水蒸气以1：5：4的分子比在400~500°C温度下氧化时，能一步生成丙烯酸。丙烯醛和未反应的丙烯循环使用。反应过程中也生成一些二氧化碳。催化剂的活性相当高，但生成丙烯酸的选择性差，使用寿命短，不能实现连续生产。于是在催化体系中添加氧化碲，借以提高它的催化选择性，但又发现在反应过程中，氧化碲逐渐变成金属碲，而碲是一种挥发性物质，易被反应气体所带走，从而使催

化剂的效率逐渐变坏，也不是一种理想的组合物。

他们仔细考虑了氧化的反应机理，认为丙烯氧化成丙烯醛和丙烯醛氧化成丙烯酸的过程，应该是两种不同的反应；因此理论上每种反应的最佳条件和最宜的催化剂组成也应该是不同的。在一步法氧化中，采用相同的反应条件和催化剂，无疑不可能使两个反应同时处于最佳的状态。例如当提高丙烯的转化率时，丙烯酸氧化成二氧化碳的反应必然会相应增加；反之为了抑制反应产物的完全氧化，降低了丙烯的转化率，这时丙烯醛氧化成丙烯酸的反应也会受到抑制。为了避免上述的缺点，于是进行了两步法的研究。

## 2. 两步法催化剂

两步法催化剂也是以钼为主要成分的多价金属氧化物，但每步反应的催化剂组成稍有不同，第一步反应采用钼-铋-磷的氧化物，第二步反应则采用钼-铋-钴的氧化物。这些催化剂在较低的温度时就相当活泼，因而可以用较大的空间速度进行操作，借以获得较高的时空产率（即单位时间单位体积的产率）。催化剂的寿命很长，使用两年之后仍没有观察到催化活性的降低，转化率始终保持在95%以上。催化剂的选择性也相当好，丙烯生成丙烯酸的收率可达85%。

## （三）反应条件

在反应过程中，为了获得较高的收率，使催化剂的金属氧化物永远处于氧化的状态是非常重要的。为此目的，反应气中氧对丙烯的分子比必须保持在一定的数值以上。

加入水蒸气的一个目的是为了提高催化剂的选择性，使反应产物比较容易地从催化剂表面上解吸出来〔3〕。另外一个目的则是降低反应气中的氧浓度，以便减缓丙烯的完全燃烧〔4〕。

必须特别注意反应温度的控制，催化剂的最佳温度范围必须保持在一定的限度以内。通常第一阶段的反应温度可比第二

阶段的温度稍高。

操作压力一般近于常压，接触时间为几秒钟，延长接触时间，丙烯氧化成丙烯醛的转化率虽有所增加，但由于同时也加速了完全燃烧的反应，生成丙烯酸的选择性反而减低了。另外在一步氧化中，需要把未作用的丙烯醛和丙烯进行循环，而在两步氧化中，由于转化率比较完全，丙烯醛和丙烯就不需要再循环了。

两步法的反应条件如下：

表8-1 两步氧化法的反应条件

	第一反应器	第二反应器
丙烯浓度，%(体)	5~10	
水蒸气浓度，%(体)	20~50	
空间速度，小时 <sup>-1</sup>	1300~2600	1800~3600
反应温度，°C	300~400	200~300
反应压力，大气压(表压)	0~1	0~1

#### (四)防止聚合反应的发生

丙烯酸非常容易聚合，而且随着温度的升高而加速。采用丙烯氧化制丙烯酸的方法，在回收和提纯的阶段中，常比其它方法具有较大的聚合速度，这可能是由于在反应产物中存在着某种尚不清楚的副产物对聚合反应起着引发作用。因此为使丙烯酸的回收和提纯能够连续稳定的操作，防止丙烯酸的聚合是十分重要的。解决的办法是采用添加有效的阻聚剂、改进分馏塔的内部结构及精馏的操作方法等措施。防止聚合反应是此法得以发展的一个很大的突破。

#### (五)腐蚀问题

生产丙烯酸时所遇到的腐蚀问题与生产醋酸的情况差不多，以后由于改善了每个反应阶段的操作条件，并提高了催化剂的催化效率，已经可以用普通的不锈钢来制造各种设备，而

不再需要采用特殊的合金钢了。

### (六) 产品质量

表 8-2 给出丙烯酸及其酯类的某些规格要求, 实际上得到的产品质量比表中列出的数据还好, 所有产品的纯度都超过 99.5%, 色度介于 5 与 10 之间。本产品的特色是丙酸酯含量一般都少于 1000ppm, 比一般常用方法制得的产品低得多。当丙烯酸酯用于聚合目的时, 低含量的丙酸酯是非常必要的, 这种饱和酸酯在系统中的逐渐积累, 能阻碍聚合反应的顺利进行。必须指出的是丙酸与丙烯酸的挥发度非常接近, 在反应过程中一旦形成丙酸后就很难从丙烯酸中分离出去。防止丙酸的形成为主要依赖于催化剂的选择性。

表8-2 丙烯酸及各种酯类的规格要求

	丙烯酸	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸 2-乙基己酯
纯度, %(重)	>98.5	>98.5	>98.5	>98.5	>98.5
酸度, %(重)		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
水含量, %(重)	<0.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
色度 APHA	<20	<20	<20	<20	<20

### (七) 污染控制

在丙烯的氧化过程中, 污染问题是不大的。由于所用的原料为丙烯、空气(或氧)及水蒸气, 都是些无害的物质, 因此在三废处理时, 只要把氧化过程排出的废气和从蒸馏塔取出的残渣送入煅烧炉中烧掉即可。反应热借助于废热锅炉产生蒸汽予以回收, 所有的废水也只进行一般的处理就可以了, 不存在污染问题是这个方法的主要优点之一。

### (八) 今后展望

这条生产路线的氧化产率高, 产品质量好, 操作安全可

靠，而且原料成本低，过程简单，能把丙烯直接氧化成丙烯酸。目前这个方法还存在着一些缺点，主要的是催化剂的时空产率还不够理想，公用工程的需要还比较高，工厂设计也有待进一步的改进。

### (九) 工艺流程

丙烯氧化制丙烯酸及其酯类的工艺流程示于图 8-1 中[5]。丙烯、空气及水蒸气以 1 : 5 : 4 的分子比充分混合后，进入由两个多管式反应器组成的氧化体系中，管内装催化剂，管间循环冷却剂，以排除放出的反应热，并借助于废热锅炉回收热量。第一氧化反应器在 300~400°C 及近于常压的情况下进行，第二氧化反应器也在常压下进行，但反应温度稍低，一般保持 200~300°C，接触时间约 4 秒钟。出来的反应气体进入水吸收塔，使丙烯酸溶于水。形成的丙烯酸水溶液进入萃取塔，用有机溶剂从溶液中提出丙烯酸。得到的有机萃取液进溶剂分离塔，分出的溶剂循环使用，以丙烯酸为主要成分的塔底釜液送至脱轻馏分塔，除去轻馏分杂质，再经精馏塔除去重馏分杂质，即得高纯度的丙烯酸产品。

如果要制取丙烯酸酯类，可在液相中及酸性催化剂的存在下使丙烯酸直接与醇进行酯化反应。



丙烯酸的甲酯和乙酯可以连续生产。酯化系统的设计，应使丙烯酸完全转化成酯类。为此，酯化反应须在醇过量的情况下进行，并随时蒸出生成的酯。分出未作用的醇循环回到酯化反应器。生成的丙烯酸酯先经脱轻馏分塔除去轻馏分，再经精馏塔除去重馏分以得精品。高级酯类通常多用间歇法批量生产。

## 二、醋酸乙烯酯的生产

醋酸乙烯酯(简称醋酸乙烯)不能由通常醇与酸的酯化反应生成，因为乙烯醇不能独立存在。许多企图合成乙烯醇的反应，

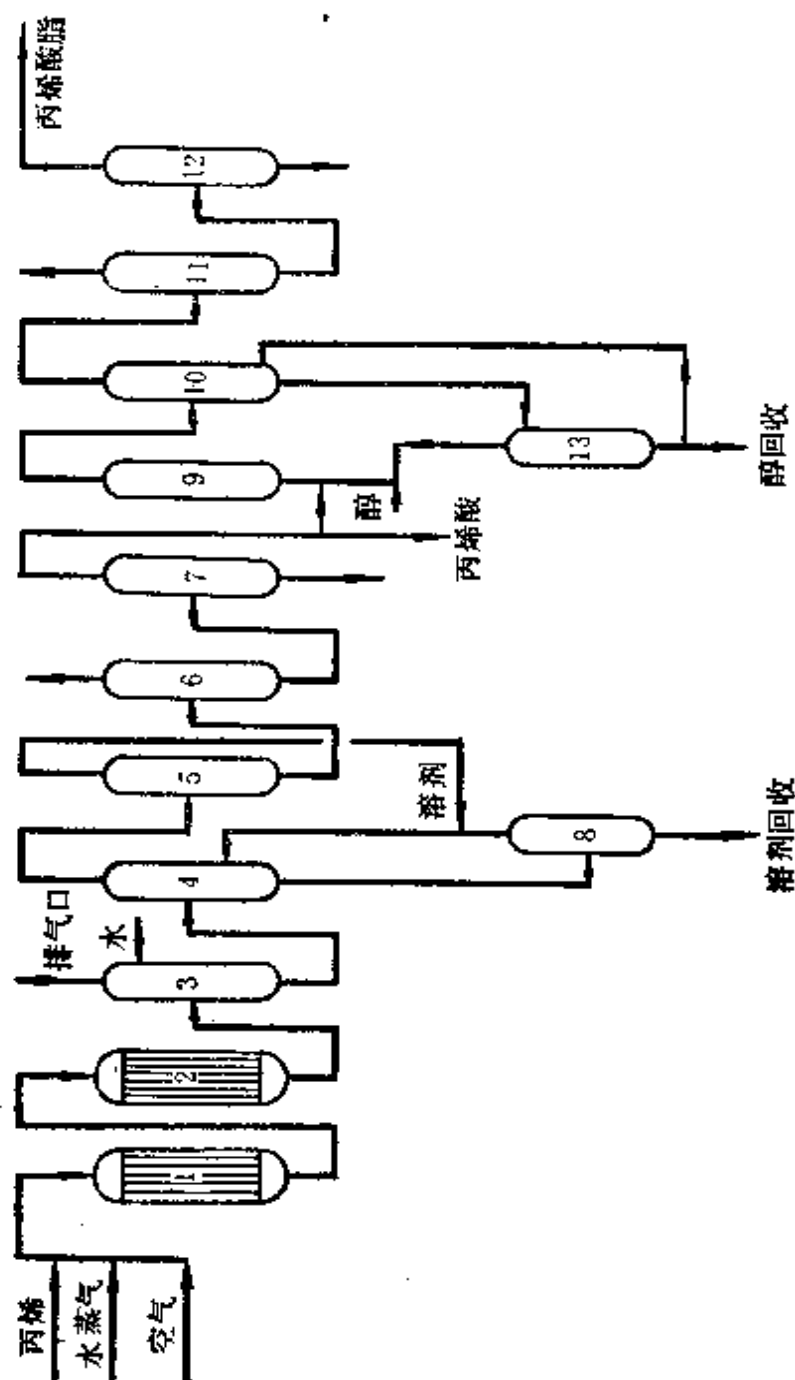


图8-1 丙烯两步氧化法制丙烯酸及其酯类的工艺流程简图

1—第一氧化反应器；2—第二氧化反应器；3—吸收塔；4—萃取塔；5—溶剂分离塔；6—脱轻馏分塔；7—精馏塔；8—溶剂回收塔；9—酯化反应器；10—萃取塔；11—脱轻馏分塔；12—精馏塔；13—醇回收塔

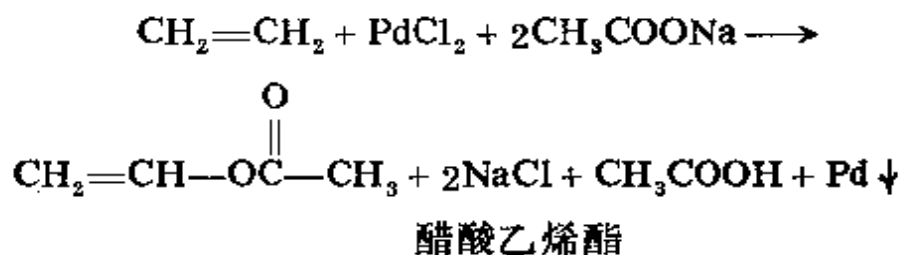


结果不是生成乙醛就是生成氧化乙烯等互变异构体，因此常用乙炔或乙烯作为醇基的来源。

六十年代以前，都采用乙炔与醋酸相互反应的方法来生产醋酸乙烯酯。此法具有操作方便、收率高、投资小等优点。但由于乙炔原料容易爆炸、成本较高，而石油化学工业的迅速发展又提供了大量价廉的乙烯，对乙烯的生产路线很快获得了成功。自从1968年以来，醋酸乙烯酯的生产已逐渐由乙炔法转向乙烯法。

以乙烯及醋酸为原料的生产，最初采用液相氧化法，以氯化钯与氯化铜的复合物作催化剂，并加入碱金属盐或碱土金属盐如醋酸钠、醋酸锂、醋酸钙等作促进剂。

乙烯液相法的合成是在100~130°C及30~40大气压的条件下使乙烯鼓泡通入溶有氯化钯-氯化铜-醋酸钠-醋酸锂的醋酸液中进行反应，大多数都是一步合成的。醋酸中添加醋酸盐有助于氯化钯的还原，其反应如下：



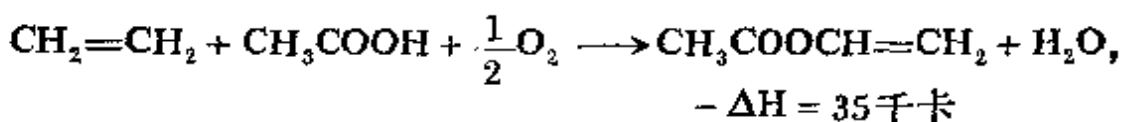
乙烯液相法生成的副产物多，分离困难，而且采用氯化钯催化剂，原料中还有醋酸，对设备和管道的腐蚀相当严重，需要使用大量的金属钛等特殊金属及树脂浸渍石墨等耐腐蚀材料。因此随着乙烯气相法新工艺的出现，乙烯液相法就逐渐被气相法所代替。

乙烯气相法的产品质量高、副产物少、成本低、对设备和管道的腐蚀性小，目前已成为生产醋酸乙烯酯最经济合理的先进工艺。

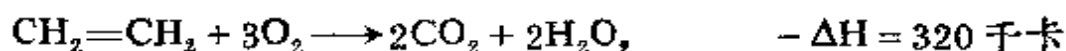
## (一) 生产工艺简述

### 1. 化学反应

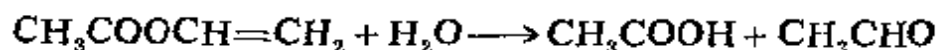
乙烯气相法采用贵金属钯、金及碱金属盐作催化剂，乙烯、氧和醋酸呈气相在催化剂表面接触反应，其反应方程式如下：



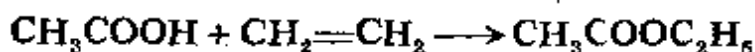
生成二氧化碳是主要的副反应，



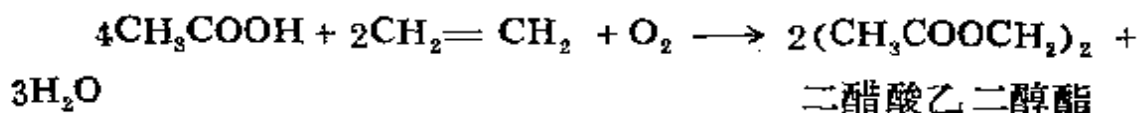
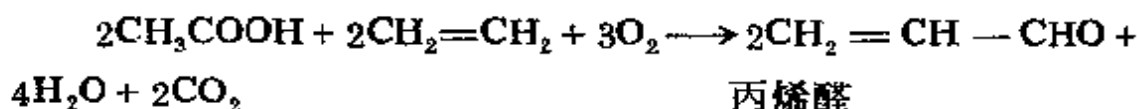
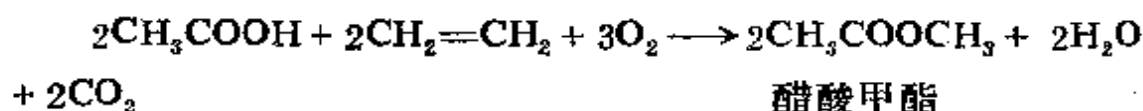
此外还生成少量的乙醛、醋酸乙酯及其它副产物，反应方程式如下：



乙醛



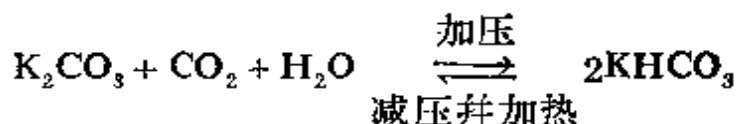
醋酸乙酯



在反应过程中，少量二氧化碳的存在有利于反应热的排除，确保安全生产和抑制乙烯转化为二氧化碳的副反应。此反应由于受爆炸极限的影响，乙烯的配料比很大，因而单程转化率不高，大量的原料气需要多次循环反应。这样循环气中的二氧化碳含量可能高达30%以上，所以必须连续抽出一部分循环气，经脱除二氧化碳处理后再返回反应器，以防止二氧化碳的积累。

在工业生产中，常用热碳酸钾溶液来脱除循环气中的 $\text{CO}_2$ ，

其过程是使热碳酸钾液在加压下吸收 $\text{CO}_2$ ，此时碳酸钾就转变为碳酸氢钾；当把溶液减压并加热后，碳酸氢钾立即分解放出 $\text{CO}_2$ ，又再生成碳酸钾，重新循环使用。



碳酸氢钾在水中的溶解度很大，采用碳酸钾的方法不仅可防止碳酸氢钾的沉淀，而且当溶液降压后，只需加入少量水蒸气，就能分解放出 $\text{CO}_2$ ，对热量的消耗也是相当节约的。

## 2. 反应条件

合成醋酸乙烯酯所用的催化剂是载在氧化铝或氧化铝-氧化硅上的金属钯和金，并添加一些醋酸钾促进剂，借以提高催化剂的活性。其一般组成为钯0.1~2.0%，金0.03~1.0%，醋酸钾1~20%。乙烯、氧与醋酸的反应在180~200°C及3~5大气压的条件下进行。乙烯、氧、醋酸三者的配比，考虑到乙烯、氧混合气的爆炸范围及醋酸对催化剂活性和使用寿命的影响，通常乙烯总是大大过量的，醋酸对氧比例的增加，在一定范围内，时空收率会提高，但醋酸转化率明显下降，而且过高的醋酸比对催化剂活性和使用寿命均无好处，而由于转化率的降低，醋酸的回收负担却大大增加了。目前工业上采用的配比范围一般为：乙烯：氧：醋酸 = 9~15 : 1 : 3~4。

## (二) 工艺流程

图8-2表示最近美国工业化学公司气相一步法的工艺流程[6, 7]。

主要含乙烯的循环气借压缩机升压至稍高于反应压力并和新鲜乙烯充分混合后，一同进入醋酸蒸发器的下部，与蒸发器上部流下的醋酸逆流接触。已被醋酸蒸气饱和的气体从蒸发器的顶部出来，用过热蒸汽加热到稍高于反应温度后进入氧气混合器，与氧气急速均匀地进行混合，达到规定的含氧浓度，并

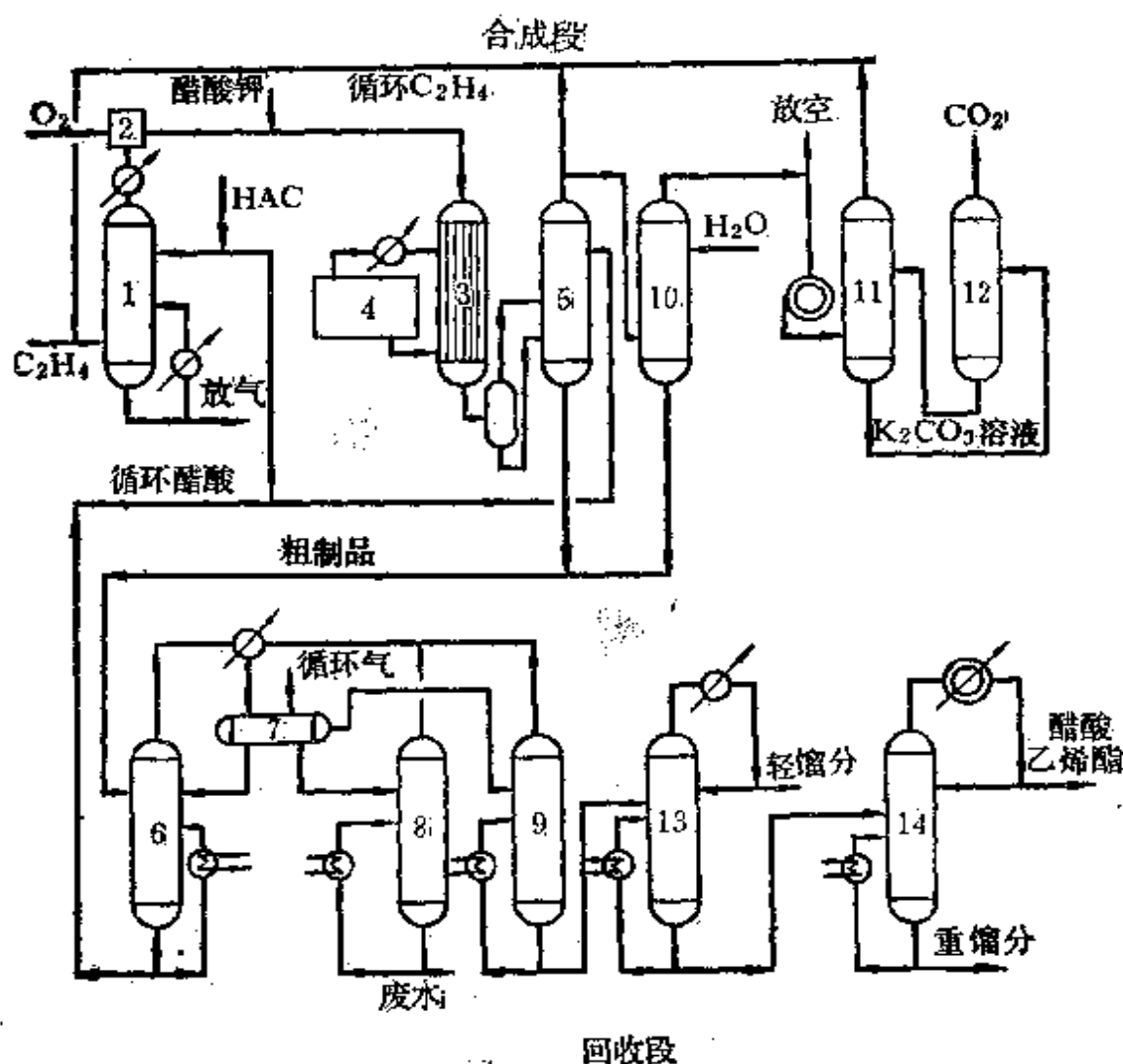


图8-2 乙烯气相氧化法合成醋酸乙烯酯的工艺流程

1—醋酸蒸发器；2—氧气混合器；3—反应器；4—冷却系统；5—吸收塔；6—初馏塔；7—脱气槽；8—汽提塔；9—脱水塔；10—水洗塔；11—CO<sub>2</sub>吸收塔；12—解吸塔；13—脱轻馏分塔；14—脱重馏分塔

严格防止局部氧气过量，以免引起爆炸。从氧气混合器导出的原料气在配管中途添加喷雾状的碳酸钾液后进入列管式固定床反应器。列管中装填钯-金催化剂，管间走中压热水，原料气在180~200°C及3~5大气压条件下与催化剂接触反应，放出的反应热被管间的热水所吸收，并汽化而产生中压蒸汽。反应产物含有醋酸乙烯酯，二氧化碳、水和其它副产物，以及未反应的乙烯、醋酸氧和惰性气体，从反应器底部导出。

反应产物分步冷却到40℃左右，进入吸收塔，塔顶喷淋冷醋酸，把反应气体中的醋酸乙烯酯加以捕集，从塔顶出来的未反应原料气，大部分经压缩机增压后，重新参加反应，小部分去循环气精制部分脱除CO<sub>2</sub>进行净化。

反应生成的醋酸乙烯酯、水和未反应的醋酸一起作为反应液送至初馏塔，分出醋酸循环使用，塔顶出来的蒸汽经冷凝后送脱气槽进行降压，并脱除溶解在反应液中的乙烯等气体，此气体也循环使用，脱气的反应液经汽提、脱水等处理后送去精馏提纯。

来自吸收塔的小部分循环气，含CO<sub>2</sub>达15~30%，先进入水洗塔，在塔中部再用醋酸洗涤一次，除去气体中含有少量的醋酸乙烯酯，塔顶喷淋少量的水，洗去气体夹带的醋酸，以免在CO<sub>2</sub>吸收塔中消耗过多的碳酸钾。水洗后的循环气放空一部分以防止惰性气体的积累，其余部分进入CO<sub>2</sub>吸收塔，在3~5大气压及100~120℃条件下与30%碳酸钾溶液逆流接触，借以脱除气体中的CO<sub>2</sub>。经过吸收处理后的气体，CO<sub>2</sub>含量降至4%左右，经冷凝干燥除去水分后，再回循环压缩机循环使用。

反应液在脱气槽中分为两层，下层主要是水，送汽提塔回收少量的醋酸乙烯酯，釜液作为废水排出。上层液为含水的粗醋酸乙烯酯，送脱水塔进行脱水，釜液进脱轻馏分塔除去低沸物后，再进脱重馏分塔，塔顶蒸气经冷凝后即得质量达到聚合要求的精品。

纯醋酸乙烯酯的聚合能力很强，在常温下就能缓慢聚合，形成的聚合物易堵塞管道，破坏正常操作。因此在有醋酸乙烯酯存在的各个设备中，特别是有高纯度醋酸乙烯酯存在和加热的情况下，必须加入阻聚剂。常用的阻聚剂有对苯二酚、二苯胺、乙酸铈等。

醋酸乙烯酯是一种无色透明易流动的液体，沸点72.5℃，不溶于脂肪烃，而易与醇、醚、乙醛、醋酸等互溶，能与水形成共沸物，共沸点66℃，共沸物中醋酸乙烯酯的含量为93.5%。

醋酸乙烯酯的主要用途是作为聚合物单体，在热、光或微量过氧化物的作用下，很容易发生聚合生成聚醋酸乙烯酯，它是生产维尼纶合成纤维的原料。

醋酸乙烯酯还能与各种烯基化合物如乙烯、氯乙烯、丙烯腈等共聚，所得的共聚物都是优良的高分子材料，广泛应用于国民经济和国防工业各部门。

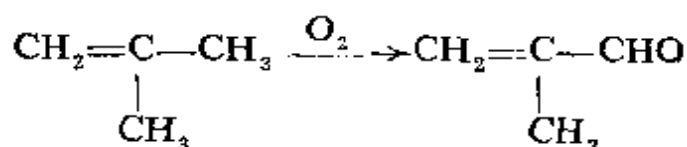
### § 3 烯烃的其它气相氧化反应

丙烯直接氧化成氧化丙烯的反应，还没有取得经济合理的方法，有几种方法正在发展阶段，其中有一种氧化法是由ICI公司提出来的，可能是以丙烯及乙醛的混合物为原料，共同进行氧化并分别生成氧化丙烯及乙酸的所谓联合氧化法<sup>[8]</sup>。反应在65°C及27~28大气压下进行，用环烷酸钴作催化剂。乙醛的存在有助于氧化丙烯的生成。日本的资料也证明，丙烯直接氧化成氧化丙烯的产率，能由于乙醛的存在而增加<sup>[9]</sup>。

另外一种直接氧化法是由科学设计公司(Scientific Design)提出来的<sup>[10]</sup>。这是一种空气氧化的方法，特别适用于丙烯的氧化。反应过程是先使一种易氧化物质例如乙苯产生氧化形成过氧化氢物，然后用它作环氧化剂将丙烯转化成氧化丙烯，同时过氧化氢物则变成苯基甲基甲醇，经脱水而得到苯乙烯<sup>[11]</sup>。

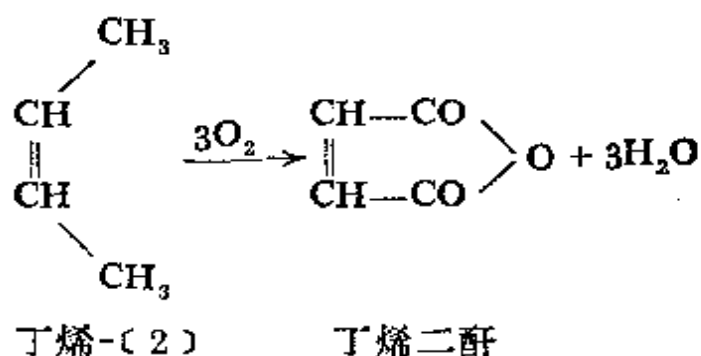
过醋酸也曾在中间工厂里用来作为丙烯的氧化剂。反应的副产物为醋酸。

异丁烯在450°C通过钨酸铋催化剂时也遵循同样的反应途径，约得到80%的甲基丙烯醛，而不是得到氧化异丁烯<sup>[12]</sup>。



正丁烯在350°C通过载体上的五氧化二钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)催化剂与

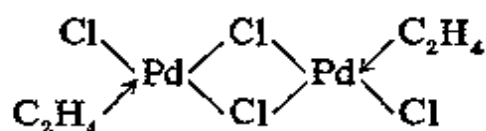
过量空气进行气相氧化时，得到丁烯二酐，



由于产率较低，被苯的氧化路线所取代。近年来经过改进之后，又已重新恢复生产。

## § 4 烯烃的液相氧化

烯烃液相氧化的实际应用，已由于复合物操作方法的发展而向前迈进了一大步。复合物借烯烃与氯化钯间的作用形成，当烯烃通入氯化钯水溶液中时，烯烃被氧化成羰基化合物，而氯化钯则最终被还原为很细的金属钯沉淀，此时原来的棕色液就变成了黑色。史密德(Smidt)认为反应机理是在反应过程中[13]，有着两个主要的阶段，即复合物的形成和它的水解。复合物具有下列形式：



烯烃形成复合物的速度随着下列的次序而递减，即乙烯 > 丙烯 > 丁烯。当烯烃的链长增加时，它与氯化钯的反应也渐次减慢，这是因为形成的复合物较不稳定，而且比较耐水的缘故。

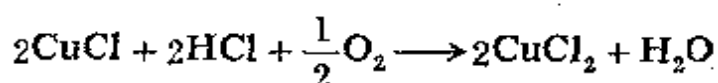
氯化钯与烯烃相互反应的结果是形成羰基化合物。假如这是离子加成的话，根据马柯尼可夫定则(Markownikoff's rule)，进入碳原子上的氧，将起到阴离子的作用，因此当与烯烃-(1)反应时，除乙烯生成乙醛外，其它高级同系物都得到甲基

酮，例如由丙烯生成丙酮，由丁烯-〔1〕生成甲乙酮。烯烃-〔2〕也能生成甲基酮，但比烯烃-〔1〕的反应速度要慢些。

对于烯烃直接生成羰基化合物的连续反应，需要将沉淀出来的金属钯随时再氧化成氯化钯。但是钯与氧的反应速度很慢，只有烯烃与氯化钯反应速度的1：100，使反应难以连续进行。这个困难可以借助于添加氯化高铜的办法加以克服，因为氯化铜能够很容易地与钯沉淀起作用。



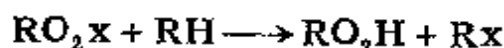
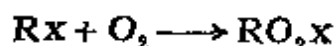
生成的氯化低铜再与氧反应，重新氧化成氯化高铜



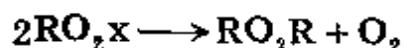
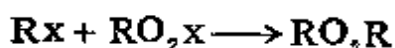
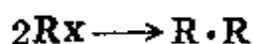
由上面可以看到，烯烃的氧化过程存在着两个反应阶段：第一个是形成羰基化合物的阶段，第二个是催化剂的再生阶段。在实际生产中，这两个阶段既可以合并成一步操作，也可以分开两步操作。

关于氯化钯复合物的氧化反应理论，吉教授(Professor Gee)证明它是一个自由基的连锁反应。

反应过程包括三个阶段：引发、生长和终止。引发阶段是从分子中脱去一个氢原子形成自由基，对于烯烃类的分子来说，通常总是从双键相邻的碳原子上脱去氢原子。生长阶段包括两个反应的重复进行，即产生过氧化物自由基 $\text{RO}_2\text{x}$ 和重新生成烷基自由基 $\text{Rx}$ ，



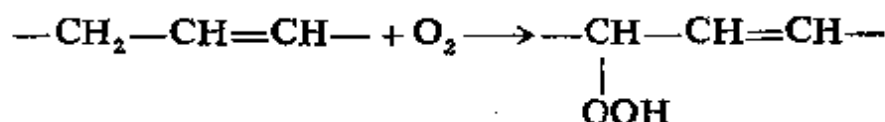
终止反应则是两个自由基的相互结合，从而形成非自由基产物。



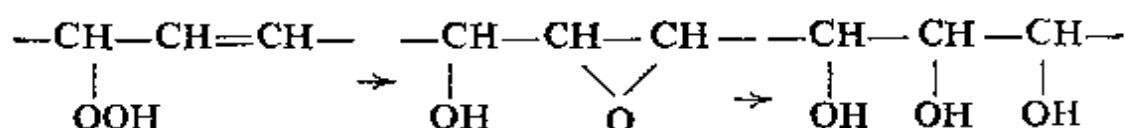
从上述可知，在氧化过程中，首先是在双键相邻的碳原子



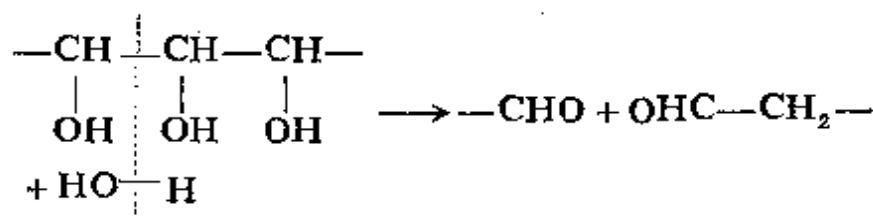
上形成过氧化物，然后按照各种可能的分解作用生成醇、醛、酮或是发生环构体的断裂而获得较小分子的醛或酮。例如，在酸性介质中，常常是生成三元醇，而在碱性介质中，则主要发生环的断裂：



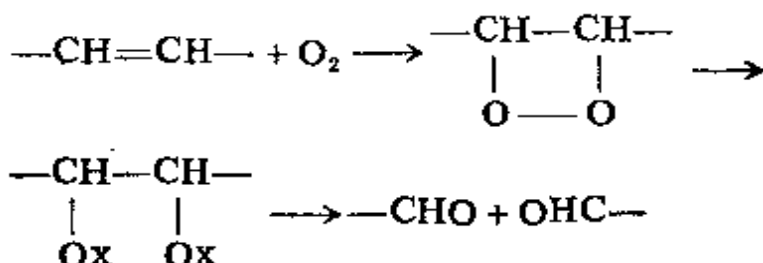
酸性介质：



碱性介质：



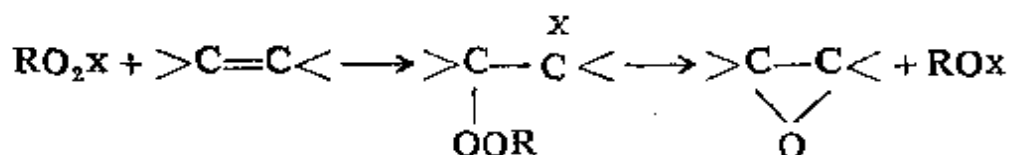
除了形成过氧化物外，也有少量氧加入双键中产生环氧化物，然后发生键的断裂而生成两分子的醛或酮。



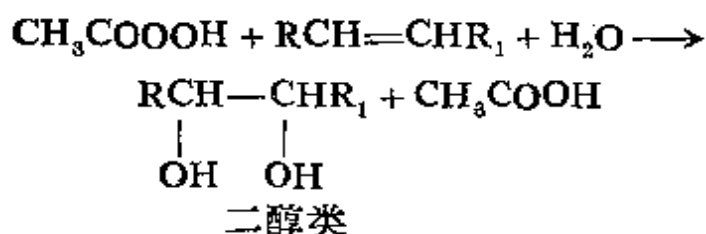
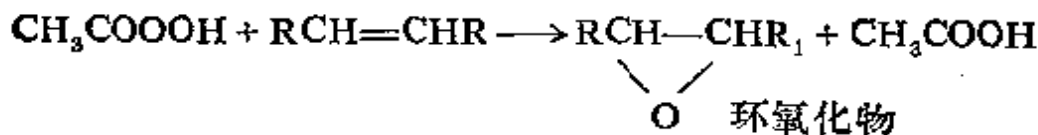
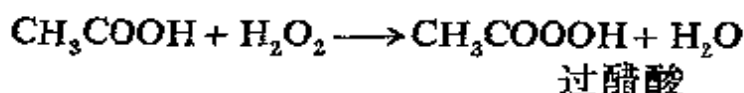
在大多数单烯氢的氧化中，聚合物的形成是比较不显著的，但是对于1,3-及1,4-二烯来说，聚合物就成为重要的产物了。

烯烃的液相氧化，除了采用氯化钨复合物的特殊情况外，也可借助于两类常用的催化剂以加速其反应。一类是能够存在一种以上氧化状态的重金属盐，如锰、铜等的醋酸盐及环烷酸盐；另一类是能够产生自由基的化合物如过氧化二苯甲酰。通常氧化反应在50~100℃及常压下进行，必要时也可采用加压操作。

特威格(Twigg)观察到<sup>[14]</sup>烯烃不能得到高产率的过氧化物，它的主要产物是环氧化物，这是由于 $\text{RO}_2\cdot$ 自由基能与烯烃发生进一步的加成获得一种不稳定的自由基。这种自由基很容易分解成环氧化物分子和 $\text{RO}\cdot$ 自由基。除非 $\text{RO}\cdot$ 的裂解物能再形成 $\text{RO}_2\cdot$ 自由基，否则环氧化物的产率不会超过50%。



烯烃及其它烯烃类的液相氧化已经实现了环氧化物或二醇类的工业化生产，选用过氧化氢的醋酸溶液(能产生过醋酸和水)或过醋酸本身作氧化剂。制取环氧化物的必要条件是低温度、短接触时间和低的氢离子浓度。二醇类的生产则需要无机酸催化剂存在下的甲酸或乙酸溶剂中进行。文献中也曾报导了其它的氧化剂，但都没有在工业上实际应用。



## § 5 烯烃液相氧化的实际应用

## 一、 乙烯氧化制乙醛

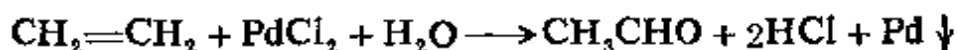
历史上乙醛主要借乙炔水合法、乙醇的催化氧化或催化脱氢，或是氧化、脱氢两者相结合的方法制得，但现在多已采用乙烯的液相氧化进行大规模生产<sup>[15]</sup>。乙烯的液相氧化法具有产率高、成本低、副反应少等优点，而且由于氧化过程是在均

一的液相中进行，反应的温度和压力都可以较低，从而大大节省能量的消耗，因此被认为是目前生产乙醛最经济合理的方法。不过这个方法的缺点是需要用氯化钯、氯化铜的盐酸溶液作催化剂，对设备的腐蚀相当严重，必须使用贵金属钛等设备材料。近年来注意研究乙烯气相氧化生产乙醛的新方法，即将氧化钯载在氧化铝、硅酸铝或沸石上进行气固相的反应来合成乙醛；同时也正在寻找非钯类催化剂。

### (一) 乙烯的氧化反应

乙烯的氧化反应包括下列三个步骤。

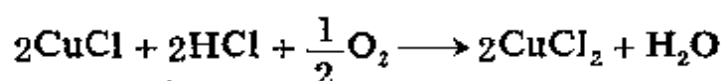
(1) 乙烯的羰基化反应：



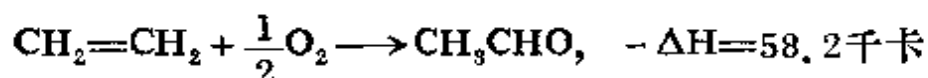
(2) 金属钯的再生反应：



(3) 氯化低铜的氧化反应：



上述三式的总反应为



当乙烯进行羰基化反应生成乙醛时，氯化钯是催化剂。它被还原成金属钯则由氯化高铜 $\text{CuCl}_2$ 再转变为二价钯离子 $\text{Pd}^{++}$ 。而形成的氯化低铜 $\text{CuCl}$ ，与氧或空气接触重新氧化成氯化高铜。因此 $\text{CuCl}_2$ 可看作是一种氧的载体。

### (二) 乙烯的氯化工艺

乙烯的氯化工艺可分一步法和二步法两种。在一步法的氧化中，羰基化反应和氧化反应在同一反应器中进行，低价铜就地氧化成高价铜，并用氧作氧化剂，故又称氧气法。二步法则是羰基化反应和氧化反应分别在不同的反应器中进行，含有低价铜的催化溶液，需移到管式氧化器中，在10大气压下用空气

再氧化成高价铜，故又称空气法。一步法对乙烯的纯度要求在99.5%(体)以上，氧的纯度要求在99%以上，并且还要控制乙烯气中乙炔和硫化物的含量，因为乙炔能与催化溶液中的铜形成乙炔铜爆炸物，硫化物会使催化剂中毒。二步法由于羰基化反应和氧化反应分别在两个串联的管式反应器中进行，在工艺上允许采用增大反应压力的办法来强化乙烯的羰基化反应，并且可选用纯度达到95%的乙烯就可以了(近年来曾采用60%纯度的乙烯)，并用空气代替氧。因为乙烯与空气不在同一反应器中接触，可避免爆炸危险。因此，这两种方法各有优缺点，选择原则主要取决于当地原料气的质量、氧的价格以及投资费用、技术条件等因素而定。两种方法的典型操作条件如下：

	一步法	二步法
反应温度	130°C	130°C
反应压力	3~3.5大气压	5~10大气压
催化剂	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$
产率	95%	95%

### 1. 一步法生产工艺

用一步法生产乙醛时，要求羰基化反应与氧化反应须具有相同的反应速度，由于这两个反应都与催化剂溶液的 $\text{Cu}^{++}$ 浓度有关，因此一步法工艺的特点是，催化剂溶液须具有恒定的 $\text{Cu}^{++}$ 浓度。

(1) 反应条件的选择。为了获得良好的反应结果，必须对原料气的配比、反应温度及反应压力等选择适当的条件。(i) 配料比及纯度：从乙烯氧化制乙醛的化学反应来看，乙烯对氧的分子比应该是2:1，但因在一步法中，乙烯与氧是同时进入反应器的，2:1的配比正好处在它们的爆炸范围内(在常温、常压下乙烯在氧中的爆炸为30~80%(体)，并且还随着温度和压力的增高而扩大)，这样就很不安全。在实际操作中，常采取乙烯大大过量的办法来防止爆炸的危险，因而乙烯的单程转化率就比较低，需要将大量未作用的乙烯循环使用。如果乙烯的

纯度不高，里面含有不少的惰性气体，则随着反应气的多次循环，将会在体系中积累相当多的惰性气体，使反应不能正常进行，必须放走一部分循环气，以保持气体组成的稳定，这就不可避免地要损失一些乙烯。为了尽可能地减少这种损失，应该采用纯度较高的乙烯和氧气，而为了保证生产的安全，循环气中的氧含量必须严格控制在9%以下，乙烯则控制在60%以上。(ii)反应压力：乙烯氧化生成乙醛是一种气液相的反应，增加压力虽有利于气体的溶解而加快了反应速度，但从能量消耗，设备腐蚀以及生成副产物等方面来考虑，压力过高也未必有利。根据实践经验，一般选取3~3.5大气压比较合适。(iii)反应温度：反应温度必须与反应压力相对应，因为乙烯氧化成乙醛的反应是一个放热较大的反应(58.2千卡/克分子)，这些热量是依赖水和乙醛的汽化带走的，所以应该保证反应在沸腾状况下进行。相当3~3.5大气压的沸腾温度为120~130°C。

(2)反应设备的防腐蚀措施。催化剂溶液中含有盐酸，对设备的腐蚀极为严重，必须采取防腐蚀措施。在反应器中，外壳可用碳钢，内壁需衬橡胶和耐酸砖；橡胶耐盐酸的性能很好，但不耐高温，故需再衬耐酸砖，以保证橡胶层的温度不超过80°C。凡与催化剂溶液接触的设备 and 管道都需要防腐蚀，在这些设备和管道中，操作温度高于80°C的，防腐措施应与反应器相同，操作温度低于80°C的，则可不衬耐酸砖。对于小口径管道不能衬橡胶与砖，就用钛金属管。在乙醛的精制部分，因副产物中含有少量的醋酸及一些氯化物，对设备也有腐蚀，可采用含钼不锈钢。与纯乙醛接触的设备 and 管道，因没有腐蚀可用一般碳钢。

(3)工艺流程，一步法生产乙醛的工艺流程如图8-3所示<sup>[16]</sup>。反应器为竖式圆筒形，无内部构件。催化剂溶液的装入容量约为反应器体积的0.5~0.7。新鲜乙烯、氧及循环气在3~3.5大气压的情况下进入反应器与催化剂溶液接触反应而

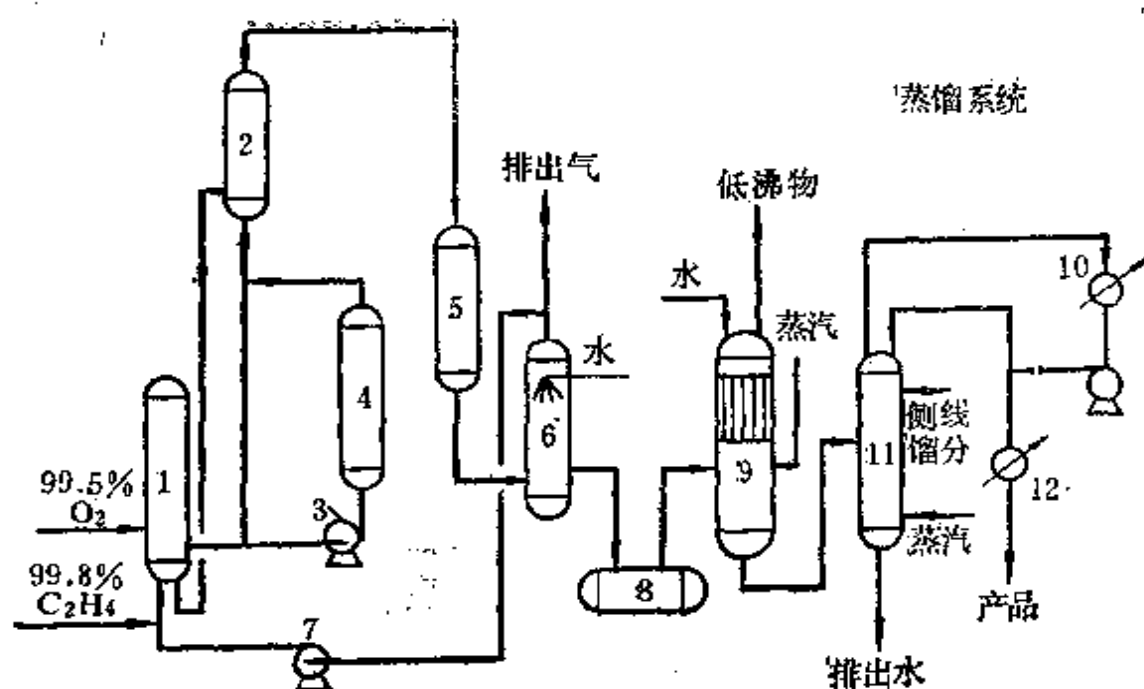


图8-3 一步法乙烯氧化制乙醛工艺流程图

1—反应器；2—分离器；3—循环泵；4—中间罐；5—冷却器；6—吸收塔；7—循环压缩机；8—粗乙醛贮槽；9—循环压缩机；10—冷凝器；11—乙醛精馏塔；12—产品冷却器

成乙醛。放出的反应热使乙醛立刻汽化，同时催化剂溶液的一部分水也被蒸出，于是反应器被一种密度较低的气、液混合物所充满。此混合物借循环泵送入分离器进行气液分离。催化液返回反应器，并适当添加补充水，以维持催化液浓度恒定。气体从分离器顶部出来，经冷却器系统把大部分水和乙醛冷凝下来，凝液与未凝气体分别进入吸收塔，借顶部喷淋下来的水吸收乙醛，得到约10%浓度的乙醛液，从塔底送至粗乙醛贮槽以备提纯。从吸收塔顶部出来未被吸收的气体，放出一部分送去火炬烧毁，不使惰性气积累，以保持一定的组成，大部分则经循环压缩机压缩后送回反应器循环使用。

粗乙醛液中主要含乙醛、水、少量未反应的乙烯和其它副产物，如二氧化碳、氯甲烷、氯乙烷、丁烯醛及醋酸等，可用二步精馏法取得精乙醛。第一步是粗醛液经与乙醛精馏塔底部出来的废水进行换热后送至脱轻馏分塔，使沸点比乙醛低的化合

物，如二氧化碳、乙烯、氯甲烷、氯乙烷等轻馏分自塔顶除去。第二步再将塔底釜液送至乙醛精馏塔，从塔顶出来的蒸汽经冷凝后，一部分送回塔顶作回流，其余大部分则为成品乙醛（纯度 $>99.7\%$ ）送入成品贮槽。精馏塔塔釜的蒸馏废水还含有少量的高沸物如醋酸等，须经冷却、中和处理后再排放。

## 2. 二步法生产工艺

二步法工艺的特点为：催化剂溶液中的 $\text{Cu}^{++}$ 离子浓度是在周期性地改变的。在羰基化反应器中，入口高、出口低，这是与一步法工艺的显著不同点。

二步法采用管式反应器，为防腐蚀需用钛管。同时二步法的流程也较长，所消耗的钛钢等特殊材料也比一步法多。但二步法以空气为氧化剂，免去了空气分离制氧过程，减少了投资和操作费用，因而世界各国大多采用二步法。

二步法的工艺流程如图8-4所示<sup>[16]</sup>。原料气乙烯经乙烯缓冲器与催化剂溶液在羰基化反应管内于 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ 及 $5\sim 10$ 大气压的条件下进行反应而生成乙醛。含有乙醛产品的催化液随即在闪蒸塔中泄压，利用产生的反应热将乙醛和一部分水从塔顶蒸出，冷凝后即得粗乙醛溶液。

自闪蒸塔底得到的催化剂溶液过滤后用钛制泵送至氧化反应管。空气用鼓风机送至缓冲罐，然后送入氧化反应管，使催化液中的氯化低铜再氧化为氯化高铜。经氧化处理的催化液在空气分离器中与剩余的空气分离后，送入羰基化反应管继续与乙烯进行反应。

粗乙醛的精制与一步法相同，也在两塔系统中进行，先在第一塔分出轻馏分，然后将釜液送入第二塔，从塔顶得到精乙醛。

一步法和二步法的乙醛产率都能达到95%甚至更高，因此与乙炔为基础的合成或由乙烯通过乙醇的合成路线比较，具有相当大的吸引力。但是这个方法的发展也不是没有困难的，最关键的是耐强酸性催化液的设备材料。发现金属钛具有这种耐

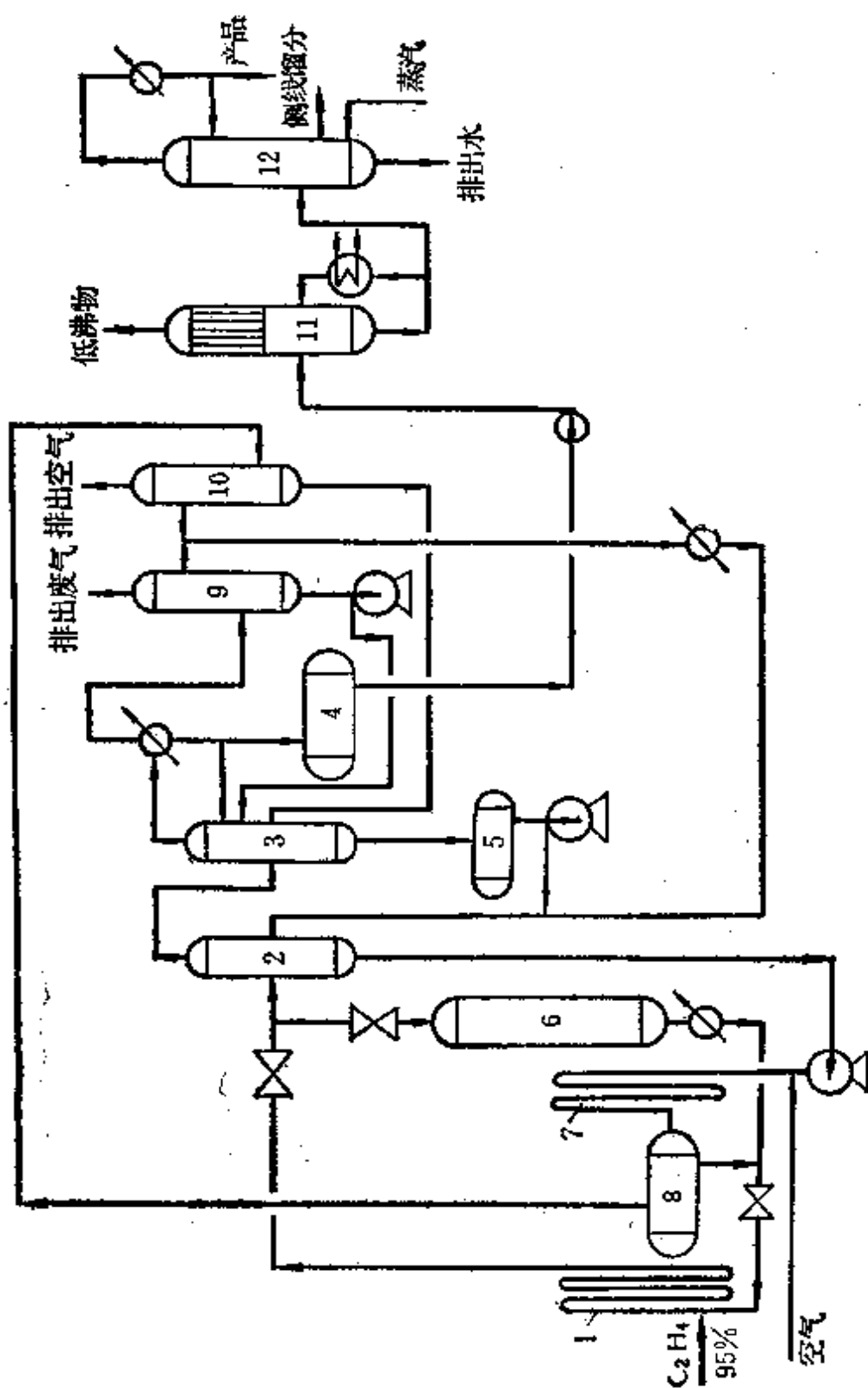


图8-4 二步法乙烯氧化制乙醛的工艺流程图

1—反应器；2—闪蒸塔；3—粗馏塔；4—粗品容器；5—过程水容器；6—再生器；7—氧化器；8—空气分离器；9—气体洗涤器；10—空气洗涤器；11—精馏塔；12—成品精馏塔



腐蚀能力后，才为工业化生产奠定了基础。

乙醛是一种无色透明的液体，具有特殊刺激性的气味，沸点 $20.8^{\circ}\text{C}$ ，易溶于水，与空气能形成爆炸混合物，其爆炸范围很宽，为 $4\sim 57\%$ (体)。乙醛对眼、皮肤有刺激作用，浓度很大时会引起气喘、咳嗽、头痛，因此它在厂房空气中的浓度有严格控制，最大的容许浓度为 $0.1$ 毫克/升。

由于乙醛的沸点较低，容易挥发，使运输上造成困难。但是乙醛的三聚体(三聚乙醛)沸点较高，为 $124.5^{\circ}\text{C}$ ，在无机酸的存在下加热，能立即解聚成乙醛。所以为了避免运输上的损失，往往就在乙醛的生产地点，用少量硫酸作催化剂加工使乙醛聚合成三聚体，到达使用地点后，再将三聚体分解成乙醛。

乙醛分子中具有羰基，反应力很强，容易发生氧化、聚合、缩合及很多的加成反应，因此是石油化学工业的重要中间体。它大部分用于醋酸和醋酐的生产，也用来合成三氯乙醛、丁醇、辛醇、季戊四醇等产品，广泛用于医药、纺织、染料、香料和食品等工业。

## 二、 丙烯氧化制丙酮和丁烯氧化制

### 甲乙酮(丁酮-[2])

史密德等曾把上述方法推广到丙烯和丁烯的氧化，采用的催化剂也是氯化钨复合物。由于高级烯烃与氯化钨之间的反应速度较慢，则增大反应器的容积来加以补偿。

通常丙烯和正丁烯中都含有一定量的烷烃，因此最好是采用二步法操作，即羰基化反应和氧化反应分开进行，存在的饱和烃作为惰性稀释剂。所用的正丁烯通常是丁烯-(1)和丁烯-(2)的混合物。

丙烯的氧化在 $9\sim 12$ 大气压及 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行，转化率达 $99\%$ ，丙酮的得率则为 $92\sim 94\%$ 。生成的副产物以所用的丙烯为基准计算约含 $0.5\sim 1.5\%$ 丙醛， $2\sim 4\%$ 氯代物， $0.8\sim 1.4\%$ 二氧化碳及 $0.5\sim 1.5\%$ 其它物质<sup>[17]</sup>。粗丙酮在两塔

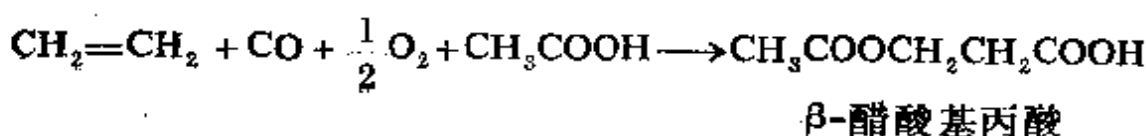
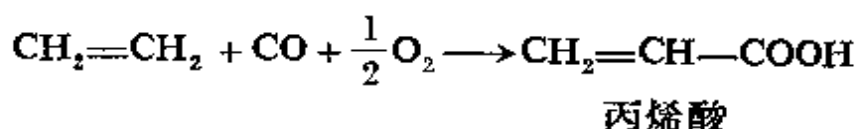
蒸馏系统中提纯。为了保证从丙酮中除尽含有的丙醛，第一塔需要较多的塔板。

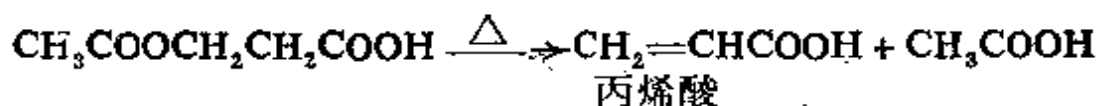
正丁烯的氧化在10~20大气压及90~120°C的条件下进行。丁烯的转化率达95%，而甲乙酮的得率如果包括氯代酮加氢后回收的部分在内约为85~88%。副产物的含量大致如下：丁醛4%，氯代物4~6%，二氧化碳0.5~1%，其它物质2~2.5%。

甲乙酮的提纯由于能与水形成共沸物和需要降低其中丁醛的含量而变得复杂化。提纯的过程一般分两步进行，第一步先把甲乙酮以共沸物的形式从反应液中分离出来，共沸物蒸气及带出的水气经冷凝后分为两层，取出上面的有机层送去二次蒸馏。在第二步的蒸馏中除去沸点比甲乙酮低的轻馏分并进行脱丁醛过程，脱除的方法是借加氢反应使丁醛还原成丁醇，它对甲乙酮的质量没有影响。加氢时也可能发生氯代物的氢代而生成氯化氢，因此还必须用苛性钠液加以中和处理，然后借共沸蒸馏脱水法除去甲乙酮中含有的水分。脱水后的甲乙酮再经一次蒸馏分出少量高沸物以得精品。

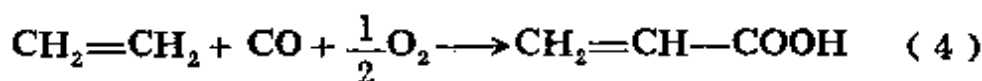
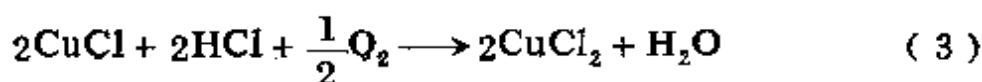
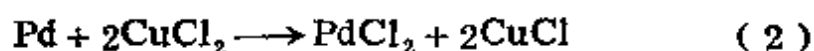
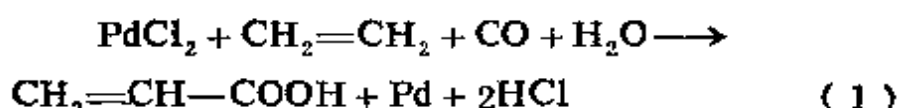
### 三、 乙烯液相氧化制丙烯酸的新路线

七十年代初，奥列维(Olivier)等提出了一条用钨催化剂生产丙烯酸的新路线<sup>[18]</sup>，这个方法是以乙烯、一氧化碳及氧为原料，在无水醋酸中借钨催化剂的作用发生氧化反应而生成丙烯酸和β-醋酸基丙酸(用BAPA表示)的混合物，后者经加热后能再分解成丙烯酸和醋酸。因此在反应过程中，除生成高聚物杂质外，最终产物只有丙烯酸和醋酸，而醋酸又是反应中所必须的液体介质，可见生产工艺是非常经济合理的<sup>[19,20]</sup>。





合成反应采用的催化剂也是以氯化钯为基础的复合物。乙烯与一氧化碳在氯化钯催化剂的作用下发生氧化及羧基化反应形成丙烯酸，同时二价钯离子被还原为细粉状的金属钯，可用氯化高铜重新氧化成氯化钯，而氯化低铜则氧化为氯化高铜，使反应连续进行。



上面(1)，(2)，(3)式为三个伴随发生的反应，(4)式则是它们的总反应。

典型的反应条件是：温度135~150°C，压力75大气压，乙烯与一氧化碳的分子比1 : 1，催化剂组成 $\text{PdCl}_2 0.190$ ， $\text{LiCl} + \text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CuCl}_2 0.5\%$ 。在上述条件下，生成丙烯酸及β-醋酸基丙烯酸的选择性达75~80% (分子)。反应中主要的副产物是二氧化碳和少量的高分子物质。每小时每公升的时空产率为4~5克分子。

为了获得最佳产率的丙烯酸和醋酸基丙烯酸，必须使液相保持无水的状态〔22〕。实践表明，即使存在少量的水，乙烯就被氧化成乙醛、醋酸乙烯酯及其它副产物。为使液体介质保证维持无水的条件，需要添加干燥剂，而最经济的干燥剂就是醋酐。当然选用其它的干燥剂也是同样有效的。

水不是反应的产物，因此从理论上来说，只需加入少量的醋酐，除去副反应中可能产生的水分就可以了。但实际上醋酐的含量对生成丙烯酸和醋酸基丙烯酸的反应速度及其相对选择性

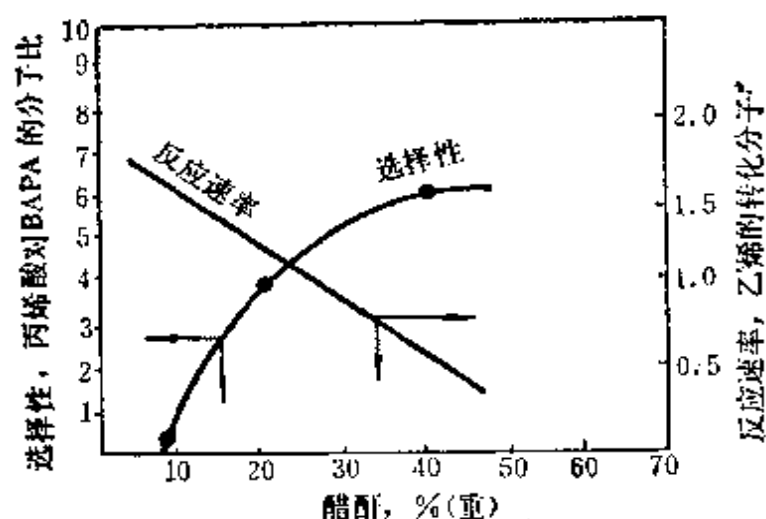


图8-5 醋酐浓度对反应速率及丙烯酸与BAPA分子比的影响

都有显著的影响。这些效应表示在图8-5中。从图中可以看到，当醋酐的%(重)增加时，选择性虽有所提高，但反应速度成直线下降，因此用量也应有一定的限度。在实际的操作中，醋酐的浓度一般以15~25%(重)为较好。

为了简化丙烯酸的回收，反应最好在高沸点的酸溶剂中进行，但是如果只用高沸点溶剂，反应速度将显著下降。因此，一般多采用醋酸与高沸点酸的混合物。比较合适的高沸点酸为 $\beta$ -醋酸基丙酸，因为它也是一种反应的产物。采用醋酸的原因是它的价格比较便宜，由乙烯制丙烯酸的工艺流程示于图8-6。

乙烯、一氧化碳及氧与循环回来的反应气体、溶剂以及补充的催化剂和干燥剂，一同进入用钛衬里的反应器中，在135~150°C及75大气压的条件下进行液相氧化，使其生成丙烯酸。从反应器出来的气体送至冷凝器，不凝气体借鼓风机与后面稳定塔出来并经压缩的未反应气体混合后循环回到反应器。在反应压力下被乙烯及一氧化碳饱和的冷凝液导入常压稳定塔，析出的乙烯及一氧化碳重新压缩至反应压力后循环使用。

从稳定塔出来的反应产物送至蒸馏系统。在第一塔中除去低沸点轻馏分，其主要组成是醋酸甲酯。从第二塔顶部得到的醋酸循环使用，过剩的醋酸也从此处取出。第三塔须在减压下

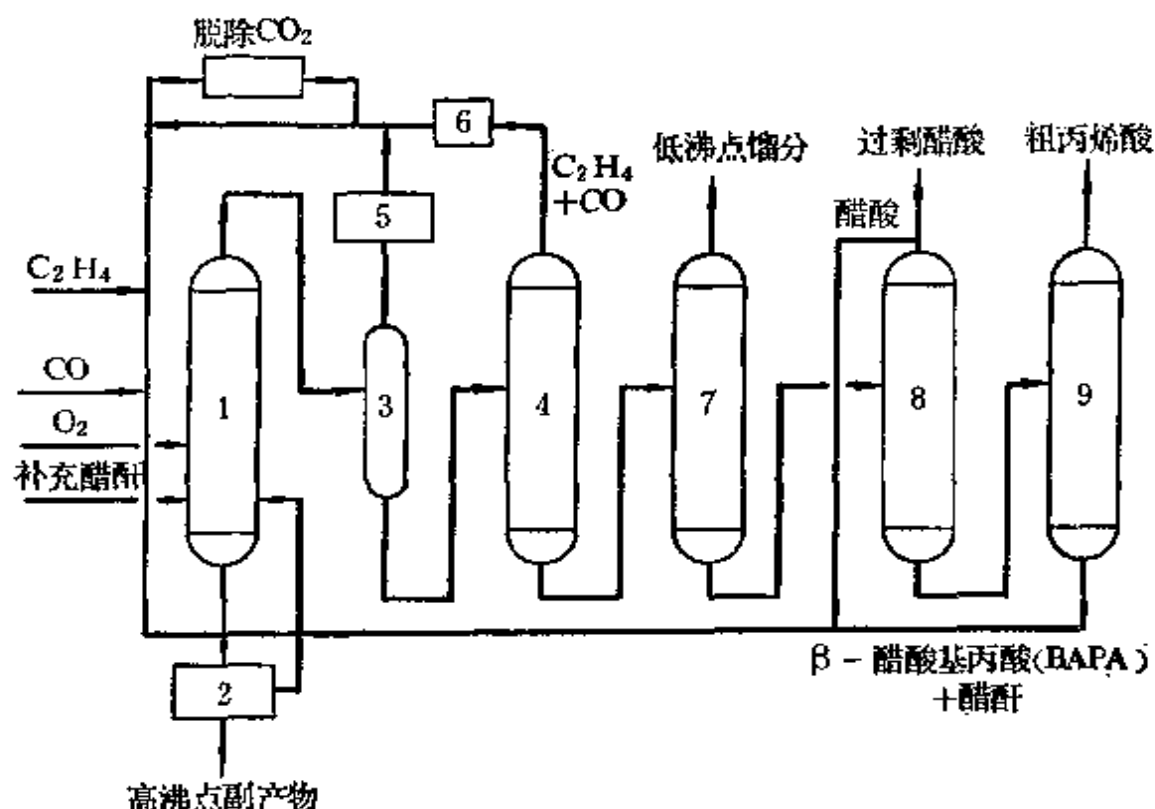


图8-6 由乙烯及一氧化碳合成丙烯酸简化工艺流程图

1—反应器；2—分离器；3—冷凝器；4—稳定塔；5—鼓风机；6—压缩机；7—第一蒸馏塔；8—第二蒸馏塔；9—第三蒸馏塔

操作，从塔顶得到丙烯酸粗品。由醋酸基丙酸及其酸酐组成的塔底釜液，可以全部或部分回到反应器热解成丙烯酸和醋酸。

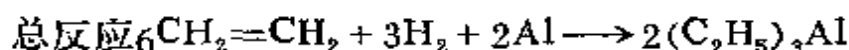
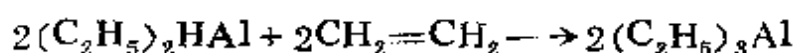
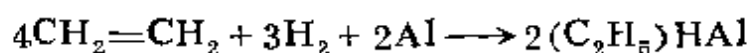
曾经试图采用上述的方法由丙烯、一氧化碳及氧合成甲基丙烯酸，但结果只得到直链的丁烯-(2)酸<sup>[21]</sup>。

#### 四、直链高级醇类的生产

在齐格勒型催化剂的作用下，借乙烯的聚合-氧化反应，能够制得偶数碳原子的 $\alpha$ -直链高级伯醇类。这种合成法称为奥尔夫尔(Alfol)法，生产过程分四步进行<sup>[22]</sup>。

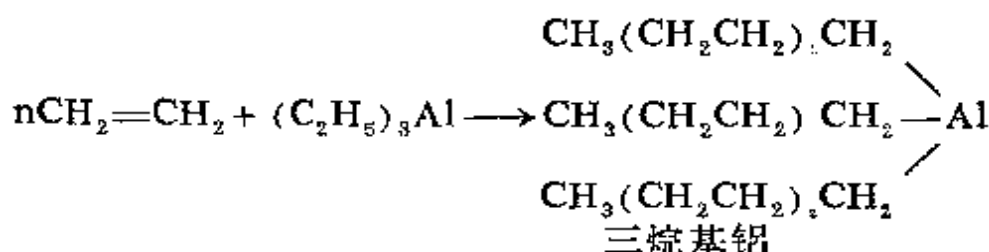
##### 1. 制取催化剂

在适当溶剂中，以乙烯、铝粉及氢为原料制取齐格勒型催化剂三乙基铝( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>Al，在反应过程中首先产生二乙基氢化铝，所得产物在高压下继续与乙烯作用，最终生成三乙基铝。



## 2. 聚合反应

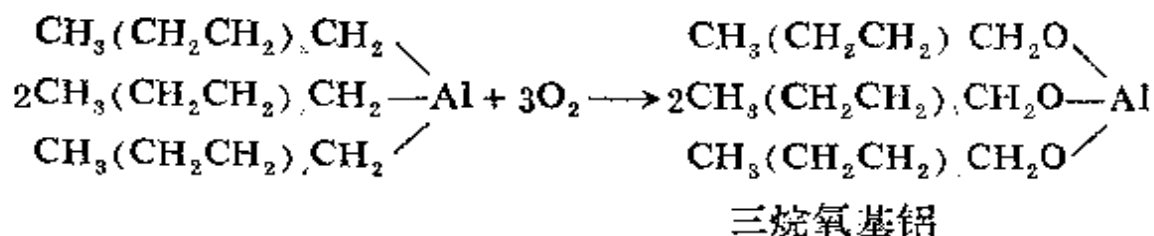
在低于130°C的温度和135大气压左右的压力下，使乙烯在三烷基铝分子中发生聚合反应，形成含碳C<sub>2</sub>至C<sub>28</sub>的三烷基铝。这是一个高度放热的反应，而且反应时体积减小，因此低温和高压有利于聚合的进行。三烷基铝与水具有很强的亲合力，切忌与水接触，冷却时也必须用异戊烷作传热介质。聚合时间依聚合度的要求而异，当制取C<sub>12</sub>的高级伯醇时，聚合时间约为140分钟。



式中x, y, z的数值为0~12

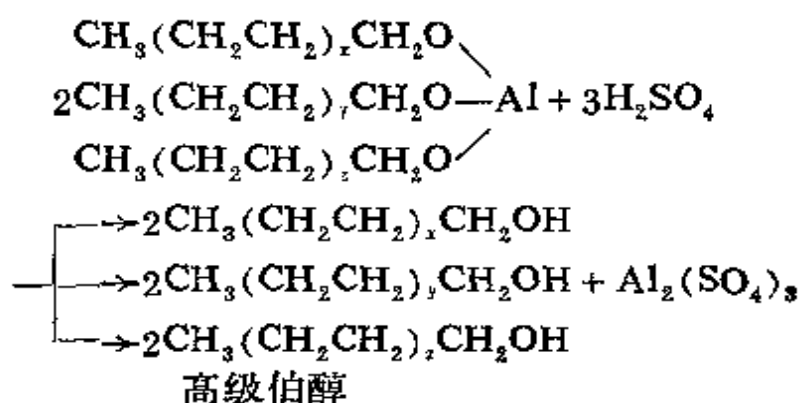
## 3. 氧化反应

在20~50°C及稍高于常压的条件下，用露点-73°C的干空气将三烷基铝氧化成三烷氧基铝。该氧化过程也是一个高度放热的反应，由于它对水并不敏感，冷却时可用水作除热剂。反应过程中有少量的酯、醚、醛、酸等副产物生成。



## 4. 水解反应

三烷基铝与98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作用发生水解反应，生成偶数碳原子的直链高级伯醇，同时得到高纯度的硫酸铝。目前三烷氧基铝的水解，已能用水代替硫酸来进行反应了。



由乙烯生产高级伯醇的工艺流程如图 8-7 所示〔23〕。

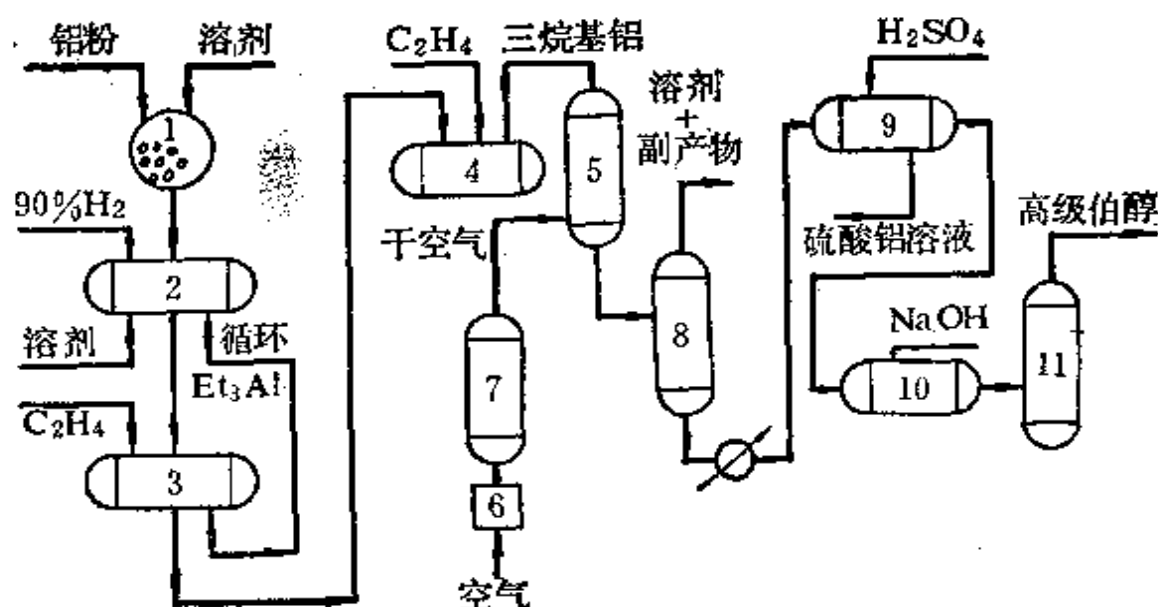


图8-7 由乙烯生产偶数碳原子高级伯醇的工艺流程

1—球磨机；2—氢化器；3—乙基化反应器；4—聚合釜；5—氧化器；6—压缩机；7—干燥器；8—净化器；9—水解槽；10—中和槽；11—分馏设备

将粉化的铝粉置于装有惰性溶剂的球磨机中，借研磨作用进行活化。经活化处理后的铝粉淤浆进氢化器，在压力下与90%的干氢气发生加氢反应。在加氢过程中，同时从乙基化反应器通入循环的三乙基铝。氢化器生成的产物主要是二乙基氯化铝，可送至乙基化反应器中继续与乙烯接触生成三乙基铝，得到的三乙基铝， $\frac{2}{3}$ 循环回到氢化器， $\frac{1}{3}$ 送至聚合釜用于下一阶段的聚合。

三乙基铝进聚合釜后，在压力下与乙烯作用生成高分子量的三烷基铝，较高的压力和较低的温度有利于增长反应的进行，增长反应放出大量的热，用异戊烷作为传热介质予以移除。

反应完成后送氧化器，并通入露点为 $-73^{\circ}\text{C}$ 的干空气，使其氧化成相应的三烷氧基铝。氧化过程中产生的反应热，可在换热器中用水除热。氧化产物进净化器，除去溶剂及副产物后送入水解槽，在这里与98%浓硫酸发生充分水解，生成 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{20}$ 的高级醇，同时得到的硫酸铝以27.8%（重）的水溶液从水解槽的底部导出。

高级醇中含有的剩余硫酸，在中和槽内先用苛性钠稀溶液中和，再用水洗涤除去生成的硫酸钠，然后送去精制。精制过程是先将粗制品进行脱水蒸馏，然后把它分馏为低沸物和高沸物两部分，其中高沸物借减压精馏制取纯品。

直链高级醇具有生物降解性，特别是含碳 $\text{C}_{12}$ 至 $\text{C}_{18}$ 的醇类更容易降解，因此多用于降解型洗涤剂的生产。除此以外， $\text{C}_{10}$ 至 $\text{C}_{12}$ 的高级醇用以制取增塑剂， $\text{C}_{16}$ 至 $\text{C}_{18}$ 的高级醇用作耐洗、耐磨树脂的改进剂，而 $\text{C}_{20}\sim\text{C}_{26}$ 等更高级的醇类则用作润滑剂及脱模剂。

## 参 考 文 献

- [1] Voge, et al., J.Catalysis, 2, 58(1963).
- [2] Hydrocarbon processing 51(11), 85(1972).
- [3] Bulletin of the Japan petroleum Institute, 11(9), 701(1968).
- [4] Kogyo Kagaku Zasshi 71(5), 615(1968).
- [5] Hyd.proc. 50(11), 117(1971).
- [6] ibid, 56(11), 235(1977).
- [7] The oil and gas J., March 12, 1973, p.91.
- [8] B.P., 963,430.



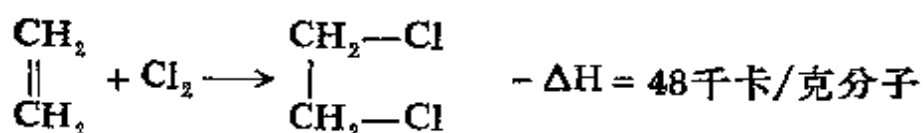
- [ 9 ] Chem. Trade J., March 1964, p. 435.
- [10] Chem. Week, June 12, 1965, p. 105.
- [11] Theurer, Chemische Ind., Sept. 1965, p. 523.
- [12] Hyd. proc and pet. Ref., Nov. 1964, p. 171.
- [13] Chem and Ind. 1962, No. 2, p. 54.
- [14] Chem Eng. 68(10), 66(1961).
- [15] Hyd. proc. 57( 4 ), 160(1978).
- [16] ibid, 55( 3 ), 97~100(1976).
- [17] Chem. Eng. News, July 1963, p. 50.
- [18] Hyd. proc. 51(11), 95(1972).
- [19] U. S. P. 3, 381, 030(1968).
- [20] Chem. tech. April 1972, p. 220.
- [21] U. S. P. 3, 621, 064(1971).
- [22] Chem Week, June 1, 1977, p. p. 35~36.
- [23] Hyd. proc., 1975 petrochemical Hand book, Nov. 1975, p. 110.

## 第九章 烯烃与卤素化合物的反应

### § 1 乙烯与氯的主要反应产物

#### 一、二氯乙烷

乙烯与氯的正常反应是生成二氯乙烷的加成反应，



上述反应可在气相中也可在液相中进行，但气相反应在温度较低和没有催化剂存在的情况下是不会发生的。气相反应曾被用来从焦炉气中回收含量不多的乙烯，以载在惰性物质上的金属氯化物作催化剂。

对于浓度较高的乙烯，例如石油裂解得到的乙烯，则通常多采用液相法，即把乙烯和氯一同通入一种惰性溶剂中，而最方便的方法就是用二氯乙烷本身作溶剂。

氯对乙烯的加成是强烈放热反应，每生成一克分子的二氯乙烷放出热量48千卡，因此应使液相反应的温度限制在50°C以下，以免发生进一步的氯代而生成更高级的氯代物。最常用的催化剂是FeCl<sub>3</sub>，在实际的工业生产中，并不需要外加氯化铁，因为氯与钢设备相互反应生成的氯化铁，已足够起到催化剂的作用。生成的产物经水洗及碱洗后，送至分离器除去水液层，再经干燥、蒸馏而得成品。该反应的乙烯转化率为98%，二氯乙烷的产率可达95%以上。

在乙烯的氯化反应中，乙烯与氯的分子比通常是C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:Cl<sub>2</sub> = 1.1 : 1，乙烯配比略过量，这是为了保证氯的反应比较

完全，使尾气少含或不含氯。还可使氯化液中游离氯含量降低可以减少对设备的腐蚀，并有利于下一步的后处理。

因乙烯氯化是放热反应，温度升高对反应不利，但温度过低，则反应速度太慢，通常以保持 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 为宜。从乙烯氯化反应来分析，增大压力无论对化学平衡还是化学反应速度都是有利的，如果采用加压氯化，这就必须用液氯气化来得到加压氯气。由于原料氯的加压较困难，所以一般多在常压下进行。

反应空速直接影响设备的生产能力，但同时也应保证达到所要求的转化率。当采用直径 $\phi 450$ 的塔进行反应时，混合气空速宜为 $98\text{小时}^{-1}$ 。若使用更小的设备，由于传质、传热条件的改善，空速可以适当提高。乙烯氯化的工艺流程表示在图9-1中。

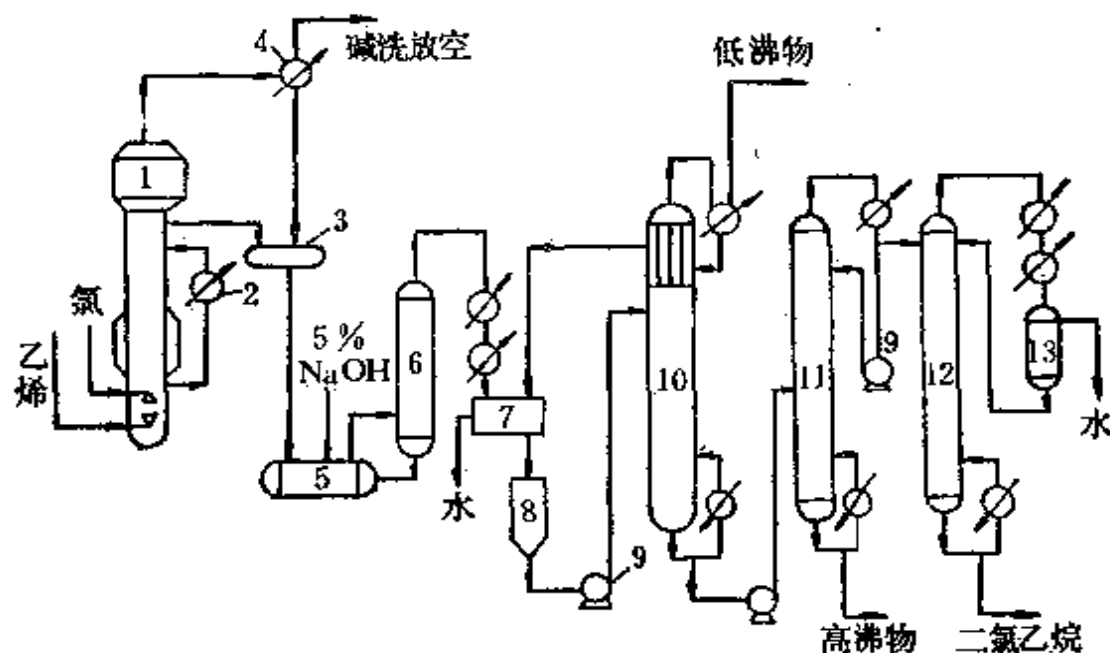


图9-1 乙烯氯化生产二氯乙烷工艺流程图

- 1—氯化塔；2—外循环冷却器；3—中间槽；4—冷凝器；5—卧式贮槽；6—闪蒸塔；7—分液槽；8—进料槽；9—泵；10—脱低沸塔；11—脱高沸塔；12—脱水塔；13—分层罐

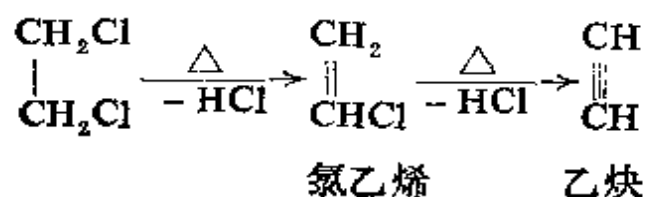
乙烯与氯一起借喷嘴鼓泡通入充满二氯乙烷的氯化塔底部，两者在二氯乙烷中进行加成反应。催化剂 $\text{FeCl}_3$ 借塔本身的腐蚀自生。反应在 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 及常压下进行。为了保证气液相间的良好接触，还采用了外循环冷却器。由于塔内的鼓泡充气

作用和温度的不一致，循环冷却器中的液体与塔中的液体，比重将有所不同，因而能促进液体循环，并改善氯化效果。塔下部设有夹套冷却器协助移去反应热。从塔侧出来的反应产物进中间槽。反应尾气从塔顶排出，经冷凝器把尾气中带出的二氯乙烷冷凝回到中间槽，塔顶扩大部分的作用是为了减少雾沫夹带，残余气体经碱洗后放空。

将中间槽氯化液送入卧式贮槽，用5% NaOH水溶液中和酸性杂质后进闪蒸塔，蒸出二氯乙烷和水，分去FeCl<sub>3</sub>等无机杂质。二氯乙烷和水蒸气经冷凝后进分液槽，上面水层返回水槽重新作配碱用，下层为纯度90~95%的粗二氯乙烷送至脱低沸塔的进料槽。

进料槽中的粗二氯乙烷，用泵打入脱低沸塔。塔顶温度控制在40~60°C。从塔顶出来的气体经冷凝后尾气放空，冷凝液回分液槽。塔釜温度为92~97°C，釜液为含有高沸物的二氯乙烷，用泵打入脱高沸塔。塔顶温度维持84~86°C，蒸出的二氯乙烷经冷凝后一部分作回流，其余凝液进脱水塔，除去含有的饱和水。凝液由脱水塔上部进入，塔顶温度控制在二氯乙烷与水的共沸点附近即72~76°C，得到的共沸物经冷却静置后分层。分出上面的水层，下层的二氯乙烷送回脱水塔作回流。塔釜温度维持90°C左右，得到脱水合格的精二氯乙烷，纯度大于99.5%。

纯二氯乙烷的沸点83.8°C，对许多有机物具有良好的溶解能力，是一种很有用的溶剂，但主要用途还是用作有机合成的原料。二氯乙烷有相当大的反应活性，可由它制得一系列有机制品。当热至600°C左右高温时，很容易失去一分子HCl得到氯乙烯；在更高的温度及有惰性稀释剂的存在下，能再失去第二个HCl分子而生成乙炔。



## 二、三氯乙烯及全氯乙烯

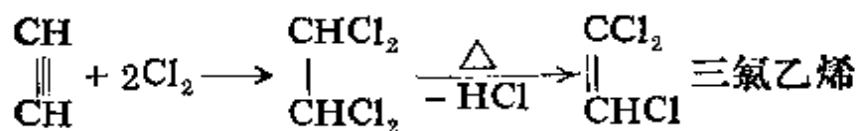
乙烯在400°C温度下与过量氯一起通过活性炭催化剂，可得到一系列氯代乙烯的复杂混合物。如果把低级氯代物循环回到反应体系中，最终产物将是三氯乙烯， $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ ，和全氯乙烯 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 。用二氯乙烷代替乙烯也得到同样的产物，但需要改变氯的分子比。当用乙烯为原料时，每分子乙烯需加3.5~4.0分子的氯，改用二氯乙烷时，只需加氯2.5~3.0分子就够了。

乙烯、氯或氯化氢和氧在高温下相互反应，也能得到与上述类似的混合物，其中氧的作用在于把混合物中含有的氯化氢氧化成元素氯，从而提高了氯的利用率。厄尔斯特(Ernst)和华尔(Wahl)用载在浮石上的铜作催化剂，使乙烯、氯化氢和氧进行相互反应。一个典型的例子是乙烯、氯与氧的混合物以1 : 2 : 1的分子比在375~425°C温度下通过载体上的氧化铜催化剂，得到的反应产物主要是三氯乙烯和全氯乙烯，以乙烯为基准的总产率可达75~85%。

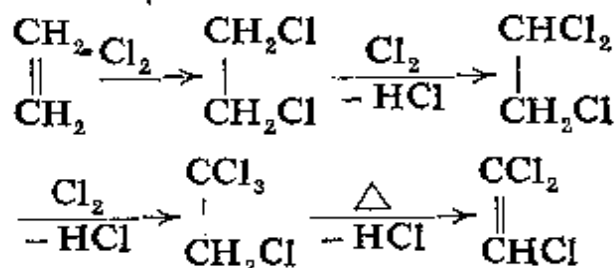
这种在氯化剂中添加氧气的方法称为氧氯化法或更确切地称为氧氯化氢法。它的优点首先是适应性很强，生产工艺非常灵活，能够根据市场的需要而改变三氯乙烯和全氯乙烯的产率；其次是可用的原料范围广阔，既可用乙烯，也可用其它工厂例如从氯乙烯、二氯乙烷等化工厂取得的副产物；氯的来源则可用氯、氯化氢、各种有机氯代物或是它们的混合物。另一很重要的优点是烃类中的氢多以水的形式被除去，而不是生成大量的氯化氢。水很容易被冷凝出来，简化了分离的过程。这种技术已经广泛应用于氯乙烯及其它氯代烃的生产〔2, 8〕。

生产三氯乙烯的标准路线，以前是由乙炔通过1,1,2,2-四氯乙烷制得的。乙炔于80°C时在四氯乙烷溶剂中进行氯化，用氯化锡或氯化铁作催化剂，反应时必须注意温度的控制和有效的搅拌，以防止乙炔和氯形成局部过高的浓度。得到的

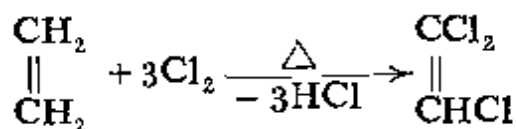
1,1,2,2-四氯乙烷在沸腾状态下用石灰乳液处理,就失去一分子HCl而生成三氯乙烯。脱除HCl的过程也可以借助于600°C的热解,或在230~320°C的温度下通过氯化钼催化剂的方法来实现。



乙炔路线与前述的乙烯路线相比较,前者每生产一分子的三氯乙烯需要四原子的氯,而后者则需要六原子的氯。从这一点来说,乙烯路线似乎不如乙炔路线,而且也确实影响了乙烯路线的发展。但是自从氧氯化法成功之后,生成的氯化氢能再氧化成氯气重新利用,乙烯的合成方法就显得比较有利了。



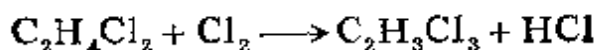
总反应



由乙烯通过二氯乙烷制取三氯乙烯和全氯乙烯的工艺流程如图9-2所示〔3〕。

二氯乙烷、氯、氧及循环的氯代有机物一起进入流化床反应器。流态化反应器由一束装在夹套内的直立反应管组成,管内填粉状氧氯化催化剂,管间走液体传热介质,借液体的沸腾除去反应热,这样每一个反应管各自构成独立的流化床单元。反应器的设计和催化剂的效率是这个反应的关键。氧氯化过程是相当复杂的,将同时发生下列四种主要的转化:

(1) 氯代反应:



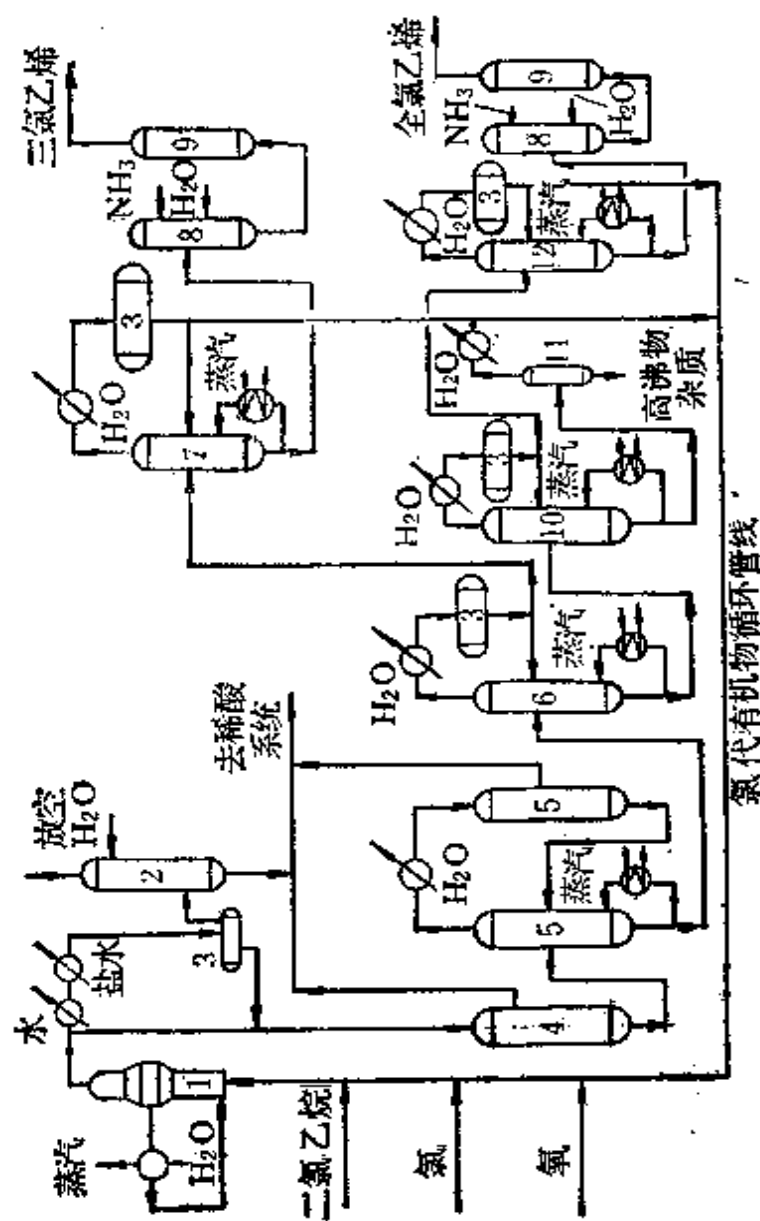
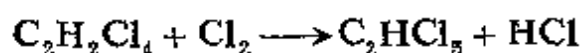
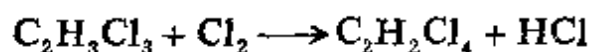
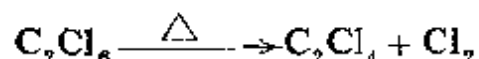
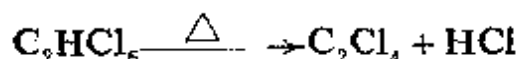
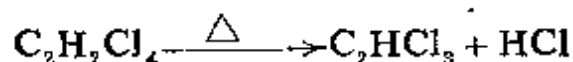
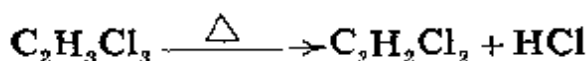


图9-2 乙烯氧氯化法制取三氯-全氯乙烯的工艺流程图

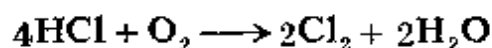
1—流化床反应器; 2—排气洗涤塔; 3—中间槽; 4—相分离器; 5—脱水蒸馏器; 6—初馏塔;  
7—三氯乙烯蒸馏塔; 8—干燥槽; 9—重馏分蒸馏塔; 10—闪蒸塔; 11—全氯乙烯蒸馏塔



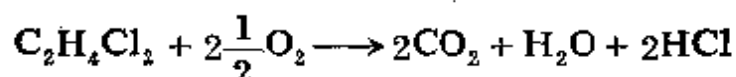
(2) 热解反应:



(3) 氧化反应:



(4) 燃烧反应:



反应在425°C及压力下进行,在该条件下可以抑制CO<sub>2</sub>的发生。从反应器出来的气体含有各种氯代物、水、二氧化碳、少量HCl及惰性气体,可顺次进入两个石墨制的冷凝器中;第一个是水冷凝器,使大部分的氯代物、水及HCl(与水成稀酸)冷凝下来,第二个用冷冻盐水冷却,进一步回收未冷凝的有机氯代物。不冷凝惰性气体进洗涤塔,经水洗后放空。冷凝液送入相分离器静置后分为两层,上面的水液层含有少量HCl,可根据具体情况用于其它过程,或进行中和处理。下面的有机层进脱水塔系统,借共沸蒸馏进行脱水。在这里水及共沸物从塔顶馏出,经冷凝分层后,上面水液层送至稀酸系统,下面有机层返回脱水塔作回流。

经脱水干燥后的釜液从脱水塔底部引出送至氯代物蒸馏系统,先在初馏塔中将氯代物分为轻馏分及重馏分两部分,塔顶轻馏分进三氯乙烯蒸馏塔提纯。从塔顶出来的蒸气,经冷凝后,一部分返回蒸馏塔作回流,其余部分送有机物循环管线重新利用。釜液进中和槽用NH<sub>3</sub>中和及水洗后,再次进行脱水干



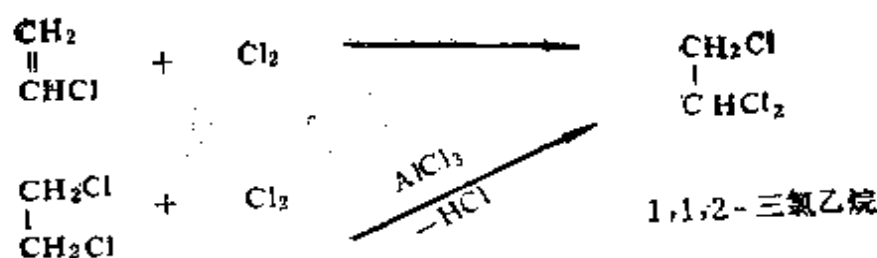
燥，得到99.9%纯度的三氯乙烯。从初馏塔引出的釜液进重馏分蒸馏塔，在这里分出1,1,2,2-及1,1,1,2-四氯乙烯，五氯乙烯及六氯乙烯等高沸物和微量的二聚体、焦油及炭，这些高沸物在闪蒸塔中除去焦油及炭等杂质后循环回到反应器；得到的焦油和炭可送去烧毁并回收产生的HCl。从重馏分蒸馏塔顶部出来的蒸气主要由全氯乙烯和某些中沸点化合物如三氯乙烯所组成，经冷凝后一部分作回流，其余部分送至全氯乙烯蒸馏塔。中沸物从塔顶出来，经冷凝后部分作回流，其余送入循环管线重新利用；塔底釜液进中和槽，用NH<sub>3</sub>中和及水洗后，再进干燥塔脱水，得到99.9%纯度的全氯乙烯。

三氯乙烯是一种无色透明、性质稳定的低沸点稠厚液体，具有氯仿的气味，沸点86.7°C，比重1.456~1.462(25/25°C)。微溶于水，而能与普通的有机溶剂任意混和。它的氯含量虽很高，仍有一定的燃烧性，在空气中的可燃范围为12.5~90%。工业上主要用作金属脱脂剂，油、脂肪、蜡的萃取溶剂，传热介质，干洗剂以及有机合成的原料。也用在熏蒸剂及麻醉剂的生产中，以及清洗、干燥电子设备零件。三氯乙烯有毒，直接吸入或皮肤吸收均有一定毒性。在空气中容许浓度为100ppm。

全氯乙烯也是无色的液体，具有醚类的气味，沸点121°C，比重1.625(20/20°C)，不溶于水，能与醇、醚及油类以任何比例相混和。性极稳定，耐水解，不燃，毒性与三氯乙烯类似。在工业中用作干洗溶剂、蒸汽脱脂溶剂、驱虫剂、传热介质及有机合成原料等。

### 三、二氯乙烯

在液相中，氯乙烯能再加入一分子的氯而生成1,1,2-三氯乙烯，产率达95~96%。这种多氯化物也可由二氯乙烯在氯化铝或其它金属氯化物的存在下进行液相氯代而制成。



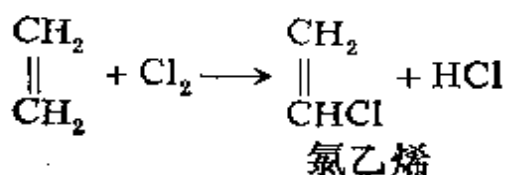
1,1,2-三氯乙烷用苛性苏打处理,能很快地脱去一分子HCl变成不对称的二氯乙烯,  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ,与石灰乳液作用则得到不对称二氯乙烷和一些对称二氯乙烯,  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 的混合物。将三氯乙烷热至400°C时,也能生成不对称二氯乙烯。

不对称二氯乙烯学名1,1-二氯乙烯,俗称偏二氯乙烯,为一种无色液体,沸点37°C,很容易发生聚合,是许多合成纤维聚合物的基础,国外市场上以萨冉树脂(Saran)及维隆(Vel-on)等商品名称供应的产品,就是由偏二氯乙烯与少量氯乙烯制成的共聚纤维。

对称二氯乙烯学名1,2-二氯乙烯,简称二氯乙烯,也可以用1,1,2,2-四氯乙烷(由乙炔制成)为原料,在100~200°C借铁(或锌)及水的还原作用而制得。二氯乙烯有顺式及反式两种几何异构体,前者沸点60°C,后者沸点48.4°C,均为无色液体,具有愉快香气,曝露在空气中能缓慢被分解,溶于大多数有机溶剂中,微溶于水。它是有机物质的通用溶剂,多用作染料及香料的萃取剂,也用于制药、涂料及有机合成中。

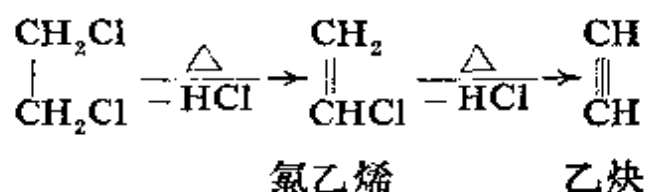
#### 四、氯乙烯

在比较严格要求的反应条件下,乙烯将与氯发生取代反应。当5克分子的乙烯与1克分子的氯在436°C高温下相互作用时,能够得到很高产率的氯乙烯。



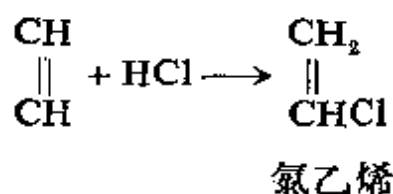
这是一个直接取代反应，而并不是先进行加成产生二氯乙烷然后脱去一分子的氯化氢而生成氯乙烯。因为氯乙烯是在二氯乙烷不能发生热解的条件下得到的。

二氯乙烷热至600°C左右，很容易失去一分子HCl得到氯乙烯；在更高的温度并有惰性稀释剂的存在下。还能进一步失去第二个HCl分子而生成乙炔。



二氯乙烷气相热解脱氯化氢的过程是在管式炉中进行的。这种管式炉的结构与烃类热解所用的设备相类似。比较二氯乙烷与烃类的热解反应可以得到很多相似点：它们都是高温吸热反应；都需要快速进行；都会因深度裂解等副反应造成炉管积炭，运转一定时间以后都要进行清焦。对反应设备的要求也有共同之处，炉膛都分隔成对流段和辐射段两部分，可采用单面辐射和双面辐射加热，以无焰喷嘴加热炉膛。某些烃类热解设备用于二氯乙烷也是合适的。

二氯乙烷气相热解脱氯化氢是工业上生产氯乙烯的主要方法。在五十年代时期，氯乙烯多由乙炔与氯化氢的加成反应制成：



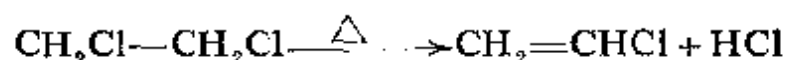
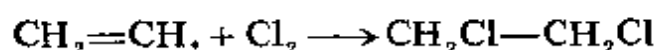
加成反应在140~180°C及常压下使乙炔与氯化氢的混合气通过载在活性炭上的氯化汞(HgCl<sub>2</sub>)催化剂来进行。原料气的配比氯化氢应稍过量，如果乙炔过量，HgCl<sub>2</sub>将被乙炔还原成低汞盐Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或金属汞而失去催化活性。但氯化氢也不能过量太多，否则生成的氯乙烯能继续与氯化氢作用生成二氯乙烷。

在一般情况下，HCl的过量以不超过15%为宜。

在140~180°C的反应温度内，转化率随温度的升高而增加。温度低于140°C，转化率太低，但高于180°C时，转化率增加不多，而HgCl<sub>2</sub>却很容易被挥发，从而降低了催化剂的效率。为了防止HgCl<sub>2</sub>发生升华现象，又能保证高的转化率，反应温度以维持在180°C左右较好。

乙炔法技术成熟，设备简单，副反应少，产品纯度高，曾是五十年代生产氯乙烯的主要方法。但由于该法以电石为原料，而生产电石需要消耗大量的焦炭和电能，成本较高。同时汞催化剂有毒，也不利于工人的健康。自1965年以来，几种以乙烯为原料的氯乙烯生产路线代替了旧有的乙炔法〔4〕。

乙烯法是以石油乙烯为原料经氯化加成制得中间产物二氯乙烷，然后使二氯乙烷热解脱氯化氢而得氯乙烯，其反应式如下：



该法主要困难是处理大量副产物氯化氢的问题。从反应式里可以看到，氯的利用率只有50%，即一半变成氯化氢被消耗掉了，而氯化氢的腐蚀性很强。直至发展了氧氯化的方法之后，即用空气或氧再把氯化氢氧化成氯气，重新用于乙烯的氯化，既提高了氯的利用率，又解决了氯化氢的处理问题，才为这条生产路线奠定了有利的基础。

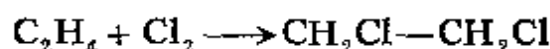
## § 2 氧氯化法

氧氯化法具有原料价廉易得，工艺简单紧凑，基建费用低，产品纯度高等优点，特别适用于大规模的生产〔5〕。这个方法是建立在“平衡氧氯化反应”的基础上的，即副产的氯化氢能借助于氧氯化反应完全用于乙烯的氯化。它的工艺流程包括

以下三部分：

1. 直接氯化部分

乙烯与氯借直接氯化制取二氯乙烷。

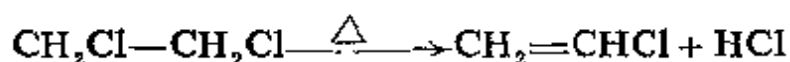


二氯乙烷

乙烯氯化中，乙烯与氯以1.1：1的配比通入二氯乙烷液中进行液相加成，其过程与前述制取二氯乙烷的方法相同。

2. 热裂解部分

二氯乙烯经精制后送热解炉进行热解得到氯乙烯和氯化氢。



热解过程在空管或装有催化剂的裂解炉中进行，反应温度保持在500～550℃之间。二氯乙烷热解是吸热反应，提高温度对反应的平衡和速度都有利。实验证明，反应温度低于450℃时，转化率太低，当温度升高到500℃左右，反应速度大大加快，在500～550℃的温度范围内，每升高10℃转化率增加约3～5%，但是反应温度继续增高时，随着主反应速度加快的同时，二氯乙烷深度裂解为乙炔和碳的副反应速度也增加，而在温度高于600℃时，副反应的增速将显著大于主反应的增速，因此反应温度宜保持在500～550℃之间，不应超过600℃。

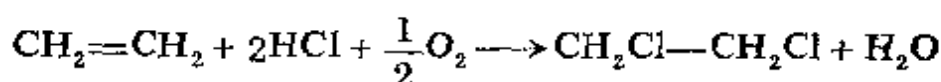
二氯乙烷热解反应过程中体积增大，因而提高压力对反应平衡不利，但在实际生产中常采用加压操作。这是为了改善反应设备的传热条件，使温度分布均匀，避免局部过热。加压还有利于抑制生成积炭的副反应，提高氯乙烯的收率。从整个工艺流程考虑，加压操作也有利于降低产品分离的温度，节省冷量以及提高反应设备的生产能力。当二氯乙烷热解压力从7大气压提高到25大气压时，在温度和停留时间相同的条件下，转化率略有下降，但生产能力提高1～1.5倍，副产物的残渣含量减少 $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ ，运转周期也有明显增长，但操作条件的最后确

定还应兼顾设备条件等其它因素。故生产中有采用低压法(6大气压)、中压法(10大气压)和高压法(15大气压)几种。

延长热解的停留时间能使反应转化率增加,但同时也使碳化的副反应增加,导致氯乙烯产率降低,运转周期缩短。所以生产上常采用短停留时间,控制转化率在50~60%左右,停留时间约10秒钟。

### 3. 氧氯化部分

乙烯与氯化氢及氧(或空气)在催化剂存在下发生氧氯化反应,使其再生成二氯乙烷,经净化后送去热解。



氧氯化反应是一个强烈的放热反应(57千卡/克分子),因此反应器应能有效地除去反应热量。反应器有下列三种型式:

(1)固定床反应器。催化剂置于列管式反应管中,管间走冷却剂,借冷却剂的循环带出反应热。乙烯、氯化氢和空气(或氧)从顶部进入,通过催化剂层从下部引出。固定床的优点是转化率高,缺点是容易产生局部过热。

(2)流化床反应器。采用微球形催化剂,原料气从反应器底部进入,将微球催化剂吹起呈沸腾状态。流化床内装有换热器,能够有效地引出反应热,因此温度比较容易控制,能够完全消除热点。这种反应器的生产能力很大,适用于大规模生产,但缺点是催化剂的损耗较大,单程转化率低,技术要求高。

(3)流化床与固定床相结合。原料气首先送入流化床进行反应,未反应的原料气再进固定床继续作用,使其反应完全。但设备较多,过程较复杂,投资费用较大。

氧氯化反应采用载在惰性物质上的氯化铜为催化剂。载体为硅胶、硅藻土、氧化铝、铝矾土等具有高表面积的多孔性物质。催化剂中氯化铜的含量控制在15~20%内。铜含量降低时,催化剂活性也降低。

氧氯化反应的工艺条件随催化剂组成的不同而有所差别,

一般反应温度的范围为 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。温度过高，氯化铜易挥发，造成催化剂活性组分流失，导致多氯化物的生成，当温度达到 $350^{\circ}\text{C}$ 左右时，还会引起二氯乙烷的分解，并使催化剂结焦。反应压力不是重要因素，常压和加压均可。加压操作可提高设备利用率，一般在10大气压以下。原料氯化氢主要来自二氯乙烷的热解，可能含有少量乙炔，必要时须进行脱炔处理。

在正常情况下，反应转化率和二氯乙烷总收率都在95%以上。反应生成的副产物有氯乙烷、三氯乙烷、多氯乙烷、含氧有机物及二氧化碳等。

### § 3 乙烯氧氯化法制氯乙烯

氯乙烯厂的乙烯氧氯化法生产路线，在细节方面有所不同，并各具特色，下面是几种具有代表性的方法。

#### (一) Goodrich法[6,7]

这是1965年研究成功的方法，并在卡尔弗特城(Calvert City)建厂投产，年产量20万吨。氯乙烯产率达到90%以上，副反应损失是产生一些轻馏分和重馏分，主要包括 $\text{C}_1$ 和 $\text{C}_2$ 的有机氯代物，其中有些副产物可用作制取氯代烃类溶剂如四氯化碳、全氯乙烯等的原料。工艺流程如图9-3所示。

乙烯与氯以接近理论量的配比在 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 及常压下进行直接加成。反应器内的温度及压力借冷却水加以控制。从反应器顶部得到的粗二氯乙烷与氧氯化反应器送来的二氯乙烷及循环二氯乙烷合并，一同进入由两塔组成的净化系统，依次除去轻馏分和重馏分后，送去热裂解。

热解反应于 $480\sim 530^{\circ}\text{C}$ 的温度内在一个装有浮石催化剂的热解炉中进行。二氯乙烷的转化率控制在50~60%之间，出来的高温气体借循环冷凝液(与高温气体的组成大致相同)的直接接触使之急冷，然后送至分馏系统进行组分分离。在氯化氢分

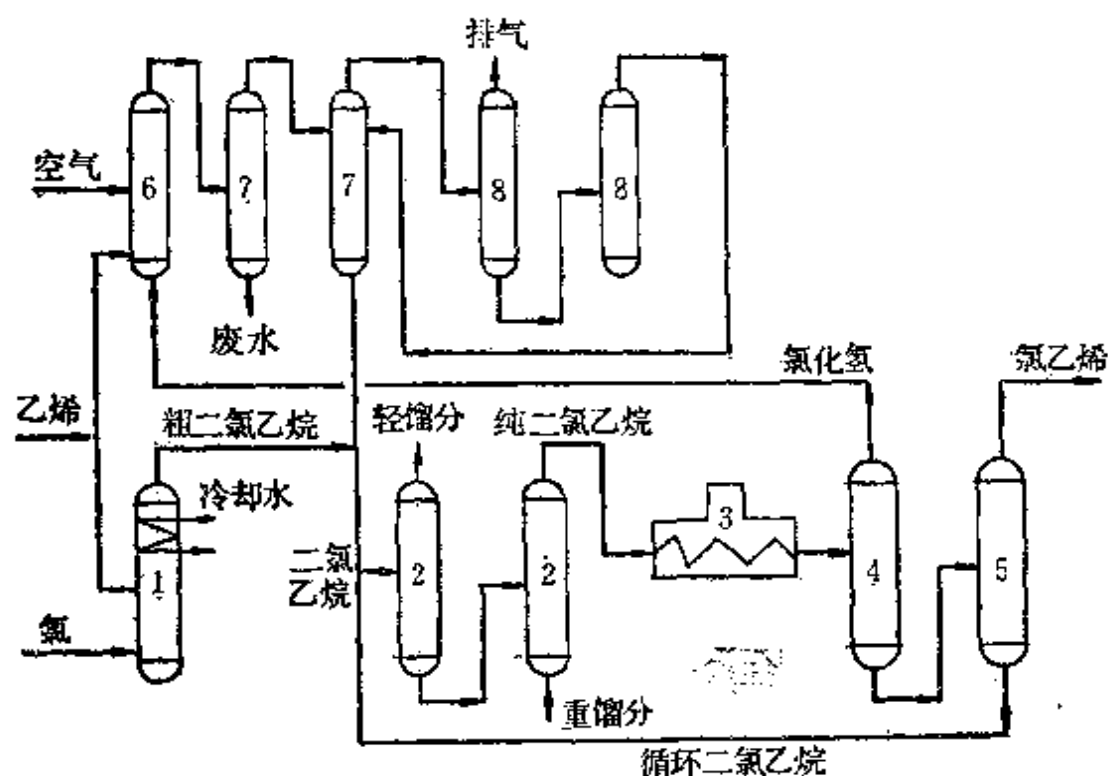


图9-3 Goodrich法生产氯乙烯的工艺流程

1—直接氯化反应器；2—二氯乙烷分馏塔；3—热解炉；4—氯化氢分馏塔；5—氯乙烯精馏塔；6—氧氯化反应器；7—第一回收系统；8—第二回收系统

离塔中，无水氯化氢气体从塔顶引出，送至氧氯化反应塔转化成氯气重新使用。在氯乙烯塔中，从塔顶得到符合规格要求的氯乙烯，釜液主要为二氯乙烷，在循环回到热解炉以前，须经净化，以除去杂质。这个净化处理对于防止热解炉反应表面的玷污是非常必要的。

氯化氢气体与乙烯混合后，在 $320^{\circ}\text{C}$ 及稍高于常压的条件下送进氧氯化流化床反应器，空气从反应器底部吹入，用载在微球氧化铝上的氯化铜作催化剂。反应生成二氯乙烷、水及少量的氯代烃。反应时放出的热量，借助于反应器内的冷却管直接产生蒸汽加以回收，得到的蒸汽可供整个流程的需用。

氧氯化反应器用碳钢制成。由于反应器的特殊设计不会发生设备的腐蚀。从反应器出来的二氯乙烷，经过第一回收系统



的冷凝和第二回收系统的吸收得到回收。未反应的HCl溶于水形成低于1%的稀酸经过中和处理后排除。由空气带入的氮则在第二回收系统中回收二氯乙烷后放空。

氧氯化反应是整个流程的关键部分，它的职能就是要把氯化氢与乙烯及空气作用转变成二氯乙烷，并使各股物料间相互平衡，以达到稳定生产的目的。也可以引出氯化氢或二氯乙烷作为其它工业的原料。

## (二) 东洋曹达(Toyo Soda)法<sup>[8]</sup>

此法在日本普遍采用，生产工艺与上述方法的主要差别包括：(i)改用固定床氧氯化反应器；(ii)反应热借热油循环法排除，并在反应器外产生蒸汽；(iii)增置一个二氯乙烷脱水塔。这个方法的经济指标，与上法处于同等有利的地位。

## (三) Rhone-Poulenc法<sup>[9]</sup>

这是法国的专利。它的特点是：(i)具有非常有效的流化床催化系统；(ii)氯乙烯产率高，副产物很少；(iii)生产工艺非常可靠，蒸汽锅炉和热解炉很少发生堵塞事故，除焦周期超过12个月；(iv)没有污染问题，废水适于生物处理，氯代物残渣可在专用的锻烧炉中直接烧毁，生成的HCl返回氧氯化反应器使用。

## (四) Monsanto法<sup>[10, 11]</sup>

此法的特点是：(i)氧氯化反应在碳钢反应器中进行，中压操作；(ii)直接氯化时，乙烯和氯气鼓泡通入以二氯乙烷作为反应介质及冷却剂的反应器体系中进行加成；(iii)氯化氢进入氧氯化反应器之前，先经脱炔处理，以保证安全操作。

## (五) PPC法<sup>[12]</sup>

此法由乙烯、氧、氯及氯化氢来生产氯乙烯，基本过程也

与上述方法相同，但在氧氯化反应中，采用氧气作氧化剂，而且氯乙烯是唯一的产物。所有副产的氯化氢都返回反应系统重新利用。

在这个平衡结合的装置中，二氯乙烷也是同时用直接氯化法及氧氯化法进行生产，氯化加成和氧氯化过程的反应热借产生高压蒸汽的方法加以回收。由于采用了氧作氧化剂，并审慎地考虑了各种物料的配比和反应器的设计，氧氯化反应能以很高的速率进行操作，并在不太高的压力下采用一种相当简单的冷凝系统，保证获得高产率和基本上不存在腐蚀问题。氯乙烯产品的质量也很高，能够符合聚合级的标准。

该方法操作安全，人力劳动少，产率高，生产能力大，而

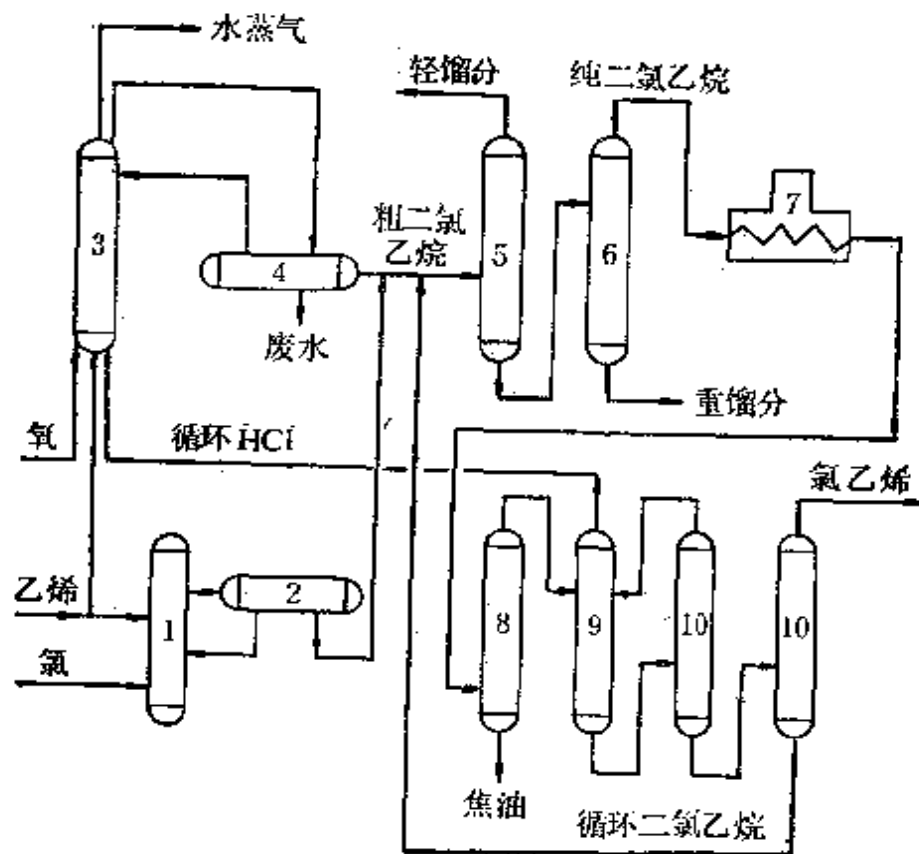


图9-4 PPG化学工业公司氧氯化法生产氯乙烯的工艺流程

- 1—直接氯化反应器；2—气液分离器；3—氧氯化反应器；4—分离器；5—脱轻馏分塔；6—脱重馏分塔；7—裂解炉；8—急冷塔；9—氯化氢回收塔；10—氯乙烯精馏塔

且除了能得到高纯度的产品外，还具有没有腐蚀、催化剂损耗小、除焦周期长以及维修费用低等优点。它的工艺流程表示在图 9-4 中。

## § 4 其它生产氯乙烯的方法<sup>[13]</sup>

上述生产氯乙烯的方法，多以乙烯原料为基础，但以原料为基础的分类方法并不一定适当，因为随着科学技术的进步和生产规模的扩大，现在多已采用了相互结合的平衡生产路线。如上述的平衡氧氯化法就是一个重要的方向。又如利用裂解二氯乙烷制取氯乙烯时产生的HCl，与乙炔作用生成另一部分氯乙烯也是一种平衡生产的途径。

近来提出的称为NOC的方法<sup>[14]</sup>是用石脑油为裂解原料，得到一定比例的乙烯和乙炔，然后用这种混合气来生产氯乙烯。NOC是石脑油(Naphtha)氧(Oxygen)和氯(Chlorine)三个英文名词的缩写，意谓在生产过程中只需要上述这三种原料。裂解石脑油时，除生成乙烯及乙炔主要产物外，还产生氢、甲烷、乙烷、高级烯烃、高级炔烃以及碳的氧化物。氧在燃料气中混加的用量，应使产生的燃烧温度，恰能适合于石脑油蒸气存在下的热解。反应产物中含有的高级烯烃和高级炔烃会妨害下一步的操作，应在压力下先用一种选择性溶剂把它们萃取出来，然后使裂解气中的乙炔与循环回来的HCl起作用。得到的氯乙烯产物经选择性地吸收后，再使乙烯与氯进行气相催化加成反应。这个方法的关键在于防止反应体系的过热，稀释气体的存在有助于改善传热的状况，而且在这样的条件下，氯与气体中的氢不会发生反应，同时还能使高级氯代衍生物的产生降到最低量。在第二反应器中得到的二氯乙烷在压力下进行催化裂解，生成的HCl送至乙炔反应器。二氯乙烯的裂解深度应有所限制，以防止二次反应的发生及焦油的形成。采用这种方法时，每生产1吨氯乙烯，需用1.06吨石脑油，0.95吨氧和0.7吨

氯<sup>[15]</sup>。

另一种有发展前途的方法是以乙烷为基础的生产路线<sup>[16]</sup>。将乙烷、氯、空气及氯化氢导入熔盐浴中在450~650°C、10~35大气压及熔融态氯化钾-氯化铜-氯化亚铜的催化作用下，同时发生氯化、热解和氧氯化三个反应，氯乙烯的产率按氯为基准计算可以达到95%，以乙烷为基准的产率则为80%。这个方法直接以乙烷为基料越过了乙烯的制备过程，同时将氧氯化反应放出的大量热能，应用于乙烷和二氯乙烷的热解上，达到热量合理利用，过程一步完成的效果，使生产成本大为降低。这将使氯乙烯的生产再次发生革命性的变化。

## § 5 氯乙烯的性质及其用途

氯乙烯在常温常压下是一种无色有乙醚气味的气体，沸点-13.9°C，但稍加压力就可以得到液体氯乙烯。临界温度142°C，临界压力52.2大气压。氯乙烯易溶于丙酮、乙醇和烃类中，微溶于水；易燃，在空气中的爆炸极限为4~21.7%。氯乙烯对人有麻醉作用，规定在空气中的最高容许浓度，不得超过50ppm。

氯乙烯主要用于聚合物及共聚物的生产。聚氯乙烯是发展最早的一种通用塑料，在五十年代期间，一直保持着产量最大的地位；1965年以后，随着低密度聚乙烯的迅速发展，退居第二位，但由于其性能优良，同时所用原料从电石乙炔改变为石油乙烯为基础后，来源丰富，价格低廉，因此仍得到各国普遍的重视。

聚氯乙烯制品的用途极其广泛。硬聚氯乙烯用以制造各种耐腐蚀的设备、管道、器材、室内用具、地板以及录音片、梳子、鞋底等各种生活日用品。软聚氯乙烯(加有增塑剂、稳定剂、填充剂及其它助剂的可塑性物料)大量用作电线、电缆的绝缘包皮。聚氯乙烯薄膜用作防雨包装材料、窗帘、台布以及

在农业上保护苗床。糊状聚氯乙烯用作人造革、防腐蚀涂料、微孔塑料。聚氯乙烯纤维耐酸耐碱，可作滤布及工作服。氯乙烯与乙烯、丙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯等形成的共聚物以及经改性后的聚合物，性能更为优良。例如氯乙烯与偏二氯乙烯的共聚物，具有很高的化学稳定性，而且富有弹性，抗张强度和延伸率也有所增加，适于制造各种耐化学剂的设备、管子、管件等。由这种共聚物纤维制成的纺织品，易洗耐用，适用于制窗帘、椅垫、地毯等，此外此种纤维抗张强度大，柔曲衰弱期长，故也常用来生产绳索及鱼网等。聚氯乙烯经氯化改性后的产物称过氯乙烯，与原来的聚氯乙烯相比，在有机溶剂中的溶解度加大，化学稳定性增高，并具有热塑性，不易燃烧，耐气候等特性，对矿物油、醇类及苯的作用也很稳定。

过氯乙烯大量用作粘合剂、油漆及纤维等。由过氯乙烯制成的粘合剂粘结能力很强，可用来粘合金属、木材和混凝土等。过氯乙烯漆膜耐腐蚀，强度高，若添加20%的磷酸三甲酚树脂，漆膜的张力强度可达350~450公斤/厘米<sup>2</sup>，同时形成的膜面柔软耐磨，而一般的聚氯乙烯漆膜的张力强度则只有190公斤/厘米<sup>2</sup>。

过氯乙烯纤维俗称氯纶纤维，对酸、碱盐都很稳定，可延伸4~6倍，机械强度变化很小，在化学工业中多用来制造滤布、运输带、筛子网等，也用来制鱼网。

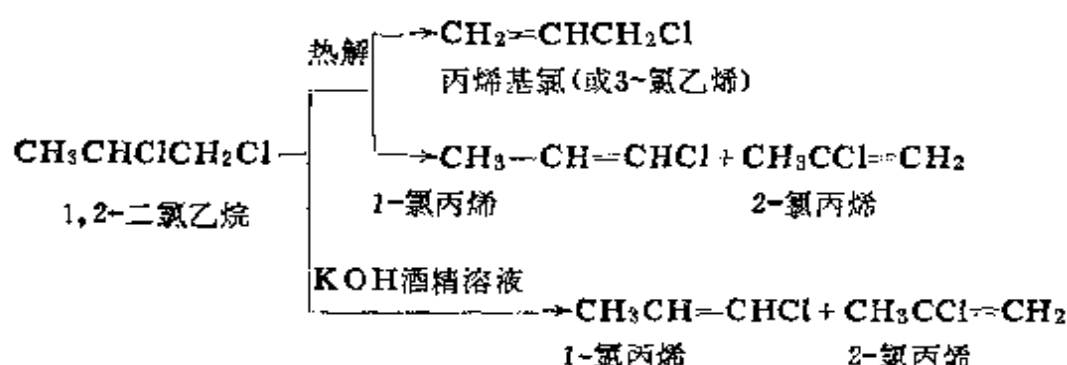
## §6 丙烯与氯的主要反应产物

### 一、丙烯基氯(或称3-氯丙烯)及丙烯醇

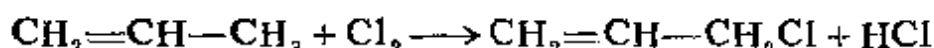
丙烯与氯的加成反应比乙烯容易，得到的加成产物为1,2-二氯丙烷 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ，沸点95.9°C。二氯丙烷的生产方法与二氯乙烷一样，也能借液相法或气相法制成，反应过程也彼此类似。在工业上用作擦洗剂及选择性溶剂，也用于有机合成中。在采用氯丙醇路线制取氧化丙烯时能产生相当量的

二氯丙烷副产物，因此进行二氯丙烷的研究，就不像二氯乙烷那样迫切了。

从二氯丙烷中脱去一分子HCl生产丙烯基氯，过程是在340°C时通过CaCl<sub>2</sub>的方法来实现的，但产率很低，而且实际得到的主要产物为1-和2-氯丙烯。在600~700°C进行热解，并使二氯丙烷的单程转化率控制在30%左右，则丙烯基氯的产率可达50%，同时生成35%的1-氯丙烯及不高于5%的2-氯丙烯。与苛性钾的酒精溶液作用，也只得到1-及2-氯丙烯的混合物。



壳牌石油公司报导说，当丙烯与氯在高温下相互作用时，并不是氯的加成，而是在双键相邻的甲基上发生直接氯代而生成丙烯基氯：



在低于300°C的所有温度内，丙烯很容易与氯发生加成作用，但高于300°C时，反应逐渐转变成氯的取代，在足够高的温度下，加成作用能有效地被抑制，这时生成的主要产物将是丙烯基氯。但是最麻烦的是反应气的混合问题。当用冷的丙烯和氯进行混合时，在升温过程中，混合气还没有达到取代反应所需的温度以前，已经发生了相当程度的加成，如果用热的气体混合，则又不可避免地会发生燃烧和碳化的现象。其次是原料气的纯度问题，丙烯必须很纯，如果内中含有丙烷，则在氯代时生成的1-及2-氯丙烷，其沸点与丙烯基氯相当接近，将造成以后分离的困难。另外有效的混合也很重要，不能使氯有

局部过高的浓度，氯应尽量用完，以免带来后处理的麻烦。

以下的措施可以克服这些困难，其工艺流程示于图 9-5。使用过量的纯丙烯，与氯的分子比约为 4 : 1，最宜温度保持在 500~510°C 内。控制温度的办法是先单独将丙烯预热至 200°C 左右，然后通入冷氯气，氯代时产生大约 26.7 千卡/克分子的反应热，能使混合气迅速升温，并使体系保持最宜的反应温度。反应时间 1.8 秒，氯的转化深度 99.95%。但尽管采取上述措施，仍有碳化现象发生，因此反应器须每两周清洗一次；为使生产维持连续操作，需要有一套备用设备。压力对反应影响不大，通常多在 2 大气压下进行操作。

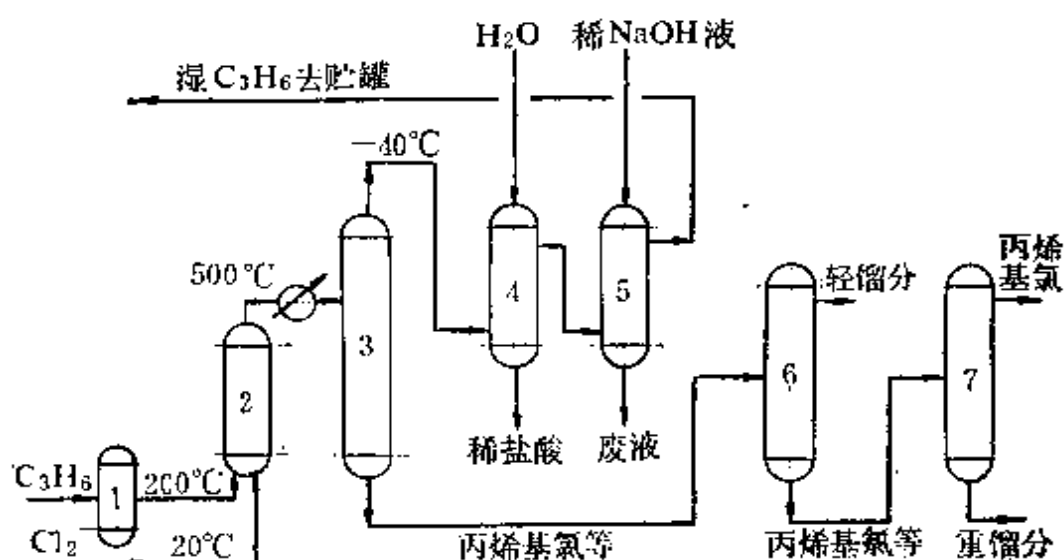


图9-5 由丙烯生产丙烯基氯的工艺流程简图

1—丙烯预热器；2—反应器；3—脱丙烯塔；4—水洗塔；

5—碱洗塔；6—第一蒸馏塔；7—第二蒸馏塔

为了说明以后的分离问题，现将反应时生成产物的沸点列于表 9-1。

丙烯基氯的精制包括从大量惰性气体中分出反应产物，然后将各种沸点相近的异构物加以分离。在大规模的工业生产中，首先借分馏法将未作用的丙烯从丙烯基氯中分离出去，顶部温度维持 -40°C，以便提供液态丙烯的回流。出来的丙烯先

表9-1 由丙烯生产丙烯基氯时的产物组成及其沸点

氯化物	分子式	产率, %	沸点, °C/760mm
2-氯丙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	2.3	22.5
2-氯丙烷	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	0.2	36.5
丙烯基氯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	85.0	44.9
2,3-二氯丙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0.8	93.8
1,2-二氯丙烷	$\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	2.6	96.8
顺式1,3-二氯丙烯	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	6.5	103.8
反式1,3-二氯丙烯	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$		112.1
三氯化物等	—	2.6	—

用水洗, 再用稀碱液洗, 除尽HCl, 然后送至湿丙烯贮罐。

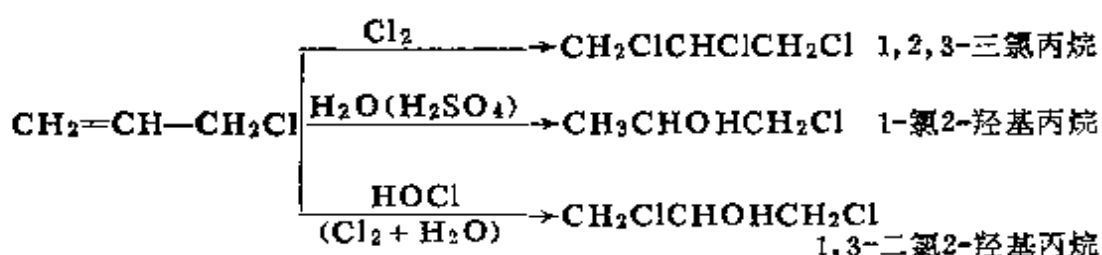
混合氯代物进入由两塔组成的蒸馏系统: 第一塔用较大回流比进行蒸馏, 从中分出2-氯丙烯及其它低沸物。釜液送入第二塔, 并从塔顶取得丙烯基氯精品, 塔底的二氯及多氯代物残渣可弃去。制得的丙烯基氯, 纯度达99.5%, 只含微量的1-及2-氯丙烯。在大多数情况下, 脱除这些杂质是没有必要的, 因为通常丙烯基氯多是用来水解成丙烯醇, 而1-及2-氯丙烯中的氯是很不活泼的, 所以尽可以在水解之后, 再把它与高沸点的丙烯醇分离。采用此法进行生产时, 在得到的一氯代物中, 丙烯基氯的含量高达96%, 其余为3%的2-氯丙烯和1%的1-氯丙烯; 而在类似条件下热解1,2-二氯丙烷的产物中, 丙烯基氯的收率就要低得多, 共含量不超过60%。

丙烯基氯是烃类氯代物中最活泼的化合物之一, 与双键相邻碳原子上的氯(其它卤原子也是一样), 很容易发生各种取代反应, 其中最重要的是水解成丙烯醇。工业水解的条件如下: 用5~10%的稀碱液作水解剂; 在水解过程中, pH值保持8~10之间, 以抑制二丙烯基醚的生成; 丙烯基氯与苛性苏打液以1:1.05的分子比连续送入低碳钢的反应器中; 水解温度150~160°C, 工作压力14大气压; 反应时间大约10分钟, 就能达到完全水解。得到的丙烯醇用连续蒸馏法从盐水中分离出来, 然后



用间歇蒸馏法提纯。它能与水形成共沸物(含丙烯醇 73%，沸点 88.2°C)，可借添加二丙烯醚或其它捕水剂共蒸馏的方法进行脱水。无水丙烯醇沸点 97°C，以丙烯基氯为基准的产率达 88%，主要的副产物是约含 9% 的二丙烯醚。

丙烯基氯除了容易发生取代反应外，也能发生一般的双键加成。例如与氯加成得到 1, 2, 3-三氯丙烷；在浓硫酸中进行水合生成 1-氯 2-羟基丙烷(也称 1-氯丙醇-(2))；与次氯酸加成得到 1, 3-二氯 2-羟基丙烷(也称 1, 3-二氯丙醇-(2))等。



丙烯基氯主要用于甘油、丙烯醇和环氧氯丙烷的生产。它们都是高分子工业的重要原料。丙烯基氯也常用来制取医药用的丙烯基溴和环丙烷以及 2, 3-二氯丙醇和丙烯基醚例如丙烯基淀粉等。

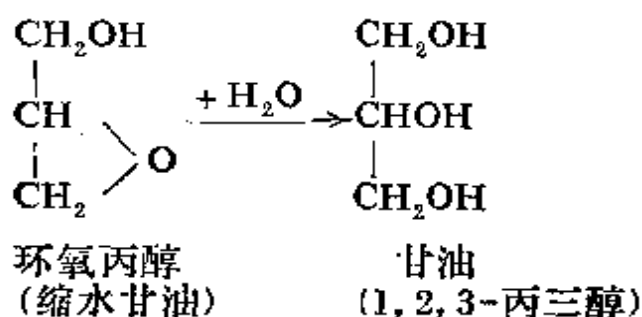
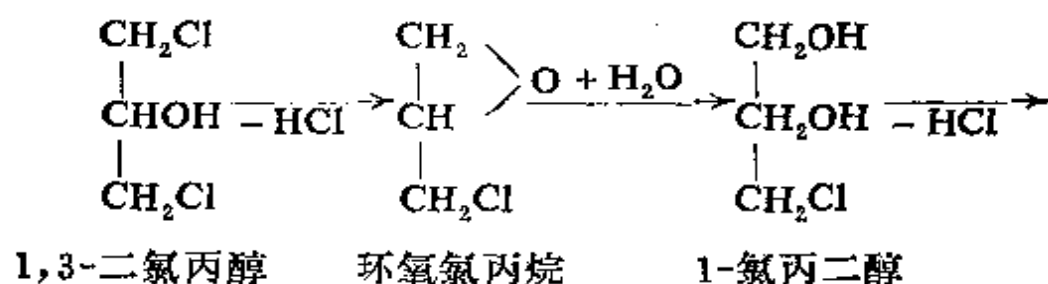
## 二、甘 油

丙烯基氯与次氯酸的加成，曾经用来作为丙烯路线合成甘油的一种方法。早期甘油多由水解脂肪生产肥皂的母液中，或是从糖的控制发酵中制取，这两种方法都以农牧产品作原料，而丙烯基氯的生产路线则以石油丙烯为基础，因此原料丰富。

由丙烯基氯及次氯酸制取 1, 3-二氯丙醇的过程在水相中进行，反应时必须尽量避免丙烯基氯与氯气的直接加成。所以实际的生产方法都是在另一塔中先使氯与水制成次氯酸，然后再与丙烯基氯作用，并借连续操作法使次氯酸的稀水溶液逐渐与丙烯基氯相混和，温度保持 28°C 左右。形成的反应物分为两层，将下层分离出来进行进一步的处理，上面的水层则循环返

回反应系统。产物中含有 91.4% 的二氯丙醇，其中 70% 为 1, 3 - 二氯丙醇，30% 为 1, 2 - 二氯丙醇，另外还生成 5.2% 的三氯丙烷和 2.5% 的高沸点物质。

1, 3 - 二氯丙醇按下述步骤转变成甘油：



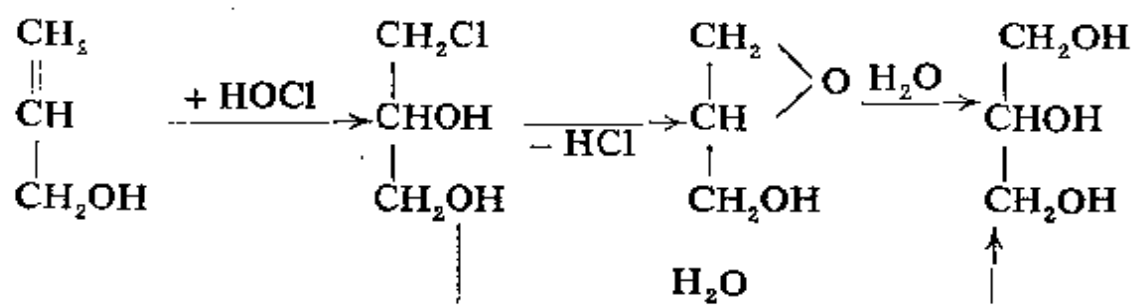
1, 3 - 二氯丙醇脱 HCl 生成环氧氯丙烷和 1 - 氯丙二醇脱 HCl 得环氧丙醇的过程在冷稀碱液中进行，环氧化物借真空蒸馏分离出来。环氧氯丙烷转变成 1 - 氯丙二醇及环氧丙醇变成甘油的水合反应则在少量  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下与水共热至  $90 \sim 100^\circ\text{C}$  的方法来实现。

工业的生产方法则是把前述分出的下层产物送入装有搅拌设备的反应器中，与石灰乳液充分混和，温度保持  $60^\circ\text{C}$  以下，1, 3 - 二氯丙醇转变成环氧氯丙烷的作用相当完全。所得生成物进行蒸汽蒸馏，使其与水形成共沸物分离出来。冷却分层后，再经蒸馏得到 98% 纯度的环氧氯丙烷。

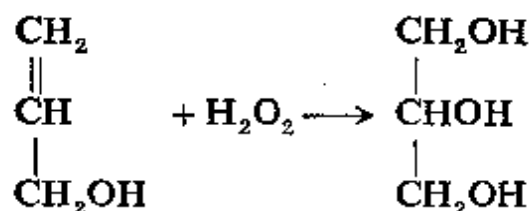
将环氧氯丙烷用 10% 苛性钠溶液加热水解，经过一系列的中间阶段最终生成甘油；水解作用在  $150^\circ\text{C}$  的搅拌反应器中进行。产生的甘油存在于含盐的水溶液中，可送入多效蒸发系统除去盐分及大部分的水，在蒸发过程中，盐结晶析出，从蒸发器底部取走。后阶段的蒸发采用减压操作，得到的甘油纯度约

90%，須再经减压蒸汽蒸馏和精馏，最终得到99%的精制甘油。

甘油也可由丙烯醇制成，可是丙烯醇与氯的直接加成是不实际的，但能在稀水溶液中顺利地加入次氯酸得到一氯丙二醇， $\text{CH}_2\text{ClCHOHCH}_2\text{OH}$ ，经直接水解或通过环氧丙醇而制成甘油。

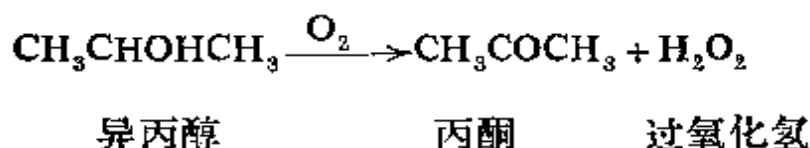


一氯丙二醇最好是在14°C低温下使氯通过4.5%丙烯醇稀水溶液的方法来制取；得到的产物再在150°C及压力下用碳酸氢钠液水解以获得92.5%总产率的甘油。这是丙烯基氯制甘油的另一条生产路线。还有一条可供选择的路线是由丙烯制成丙烯醇后，直接与过氧化氢发生加成而得甘油。这是壳牌石油公司制取甘油的新工艺，丙烯醇的加成反应在温度为60~70°C、过氧化氢水溶液为2克分子浓度并含有0.2%过钨酸催化剂的情况下进行。这时丙烯醇中的双键就发生羟基化作用而生成甘油，反应混合物借减压蒸馏分离出纯甘油，产率可达80~90%。



所用的过氧化氢理论上可以从任何适当的来源得到，但在实际生产中常利用一种石油化工的专门操作借异丙醇的氧化产生出来。氧化过程在液相中进行。将纯氧在2.5大气压及90~140°C的温度内鼓泡通入异丙醇及过氧化氢的混合液中。反应完成后加水稀释，送至分馏塔分出丙酮副产物及未转化的异丙

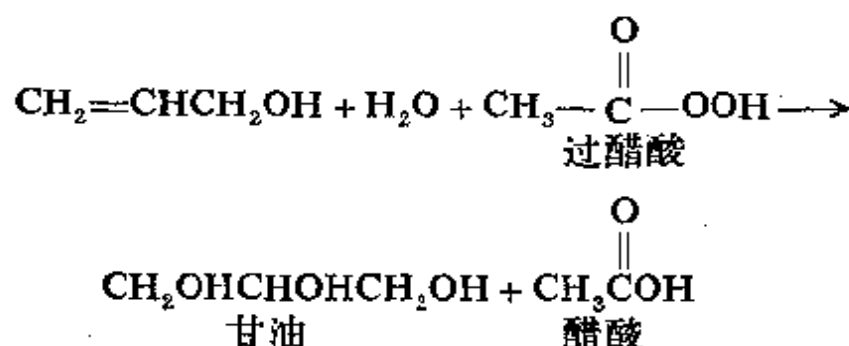
醇并得到 6 ~ 10% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液。该水溶液中常含有一些有机杂质，因此需要再经过一次净化处理，以得纯品。



另一种方法是用过酸类例如过醋酸代替过氧化氢作为丙烯醇的羟基化反应剂。制取过醋酸的常用方法是使乙醛在酯类或酮类溶剂中，于  $-15^\circ\text{C}$  时借臭氧、紫外光或重金属盐例如醋酸钴的催化作用，通入氧气进行低温氧化生成过醋酸酯，然后在  $100^\circ\text{C}$  及 0.3 大气压下热解成过醋酸，产率约为 90%。

制取过醋酸的第二种方法是在强酸催化剂的存在下，使醋酸与过氧化氢作用形成过醋酸，典型的反应条件为：温度  $45 \sim 65^\circ\text{C}$ ，压力 0.07 ~ 0.14 大气压，以过氧化氢为基准的产率可达 90 ~ 95% [17]。

丙烯醇与过醋酸进行反应时，除直接生成一分子甘油外，同时也生成一分子的醋酸，可以回到过醋酸反应器重新使用。



由丙烯醇合成甘油的工艺流程如图 9-6 所示 [18]。

将丙烯醇、水及过醋酸的醋酸乙酯溶液连续地导入反应蒸馏塔中，反应在  $50^\circ\text{C}$  及减压下进行。产生的反应热借醋酸乙酯与水的共沸蒸馏被除去。共沸物在醋酸乙酯回收塔中脱水后循环回到过醋酸反应塔（图中未表示）。反应蒸馏塔的釜液进第二反应塔继续反应，然后送入脱轻馏分塔蒸出未反应的丙烯醇，返回丙烯醇贮槽循环使用。

脱轻馏分塔底部含醋酸及甘油的混合液导入萃取塔，用溶

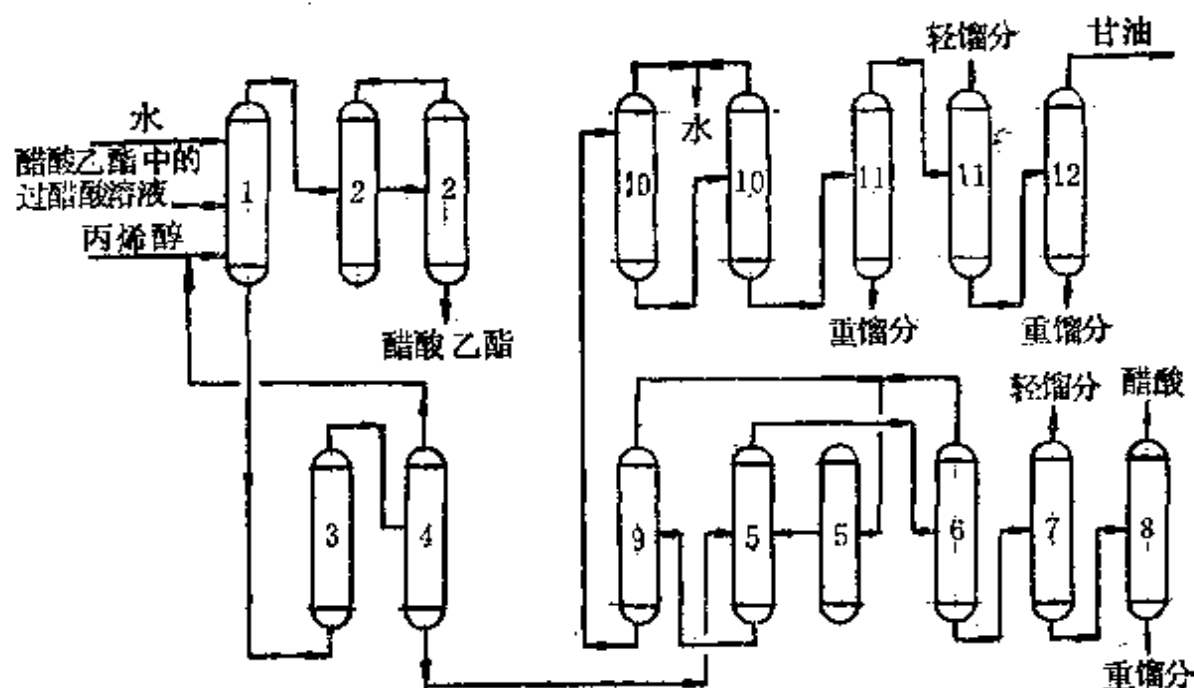


图9-6 由丙烯醇合成甘油的工艺流程示意图

1—反应蒸馏塔；2—醋酸乙酯回收塔；3—第二反应塔；4—脱轻馏分塔；5—萃取塔；6—脱水塔；7—轻馏分分离塔；8—醋酸塔；9—溶剂回收塔；10—多效蒸发器；11—重轻馏分分离塔；12—甘油塔

剂进行萃取分离。上层醋酸液进脱水塔，经脱水并分出轻馏分及重馏分后得到纯醋酸，重新使用。下层甘油液进溶剂回收塔，除去溶剂后送至多效蒸发系统，分别除去水分及高沸物，最后进入甘油减压精馏塔制得甘油精品。

反应蒸馏塔是特殊设计的，它具有下列特征：(i) 塔中混合液反应缓和；(ii) 缩水甘油不会发生聚合；(iii) 不产生过氧化氢；(iv) 醋酸乙酯很少发生水解；(v) 能有效地从反应系统中除去醋酸乙酯。其次，反应蒸馏塔还同时具有萃取蒸馏塔的作用，因此在回收的醋酸乙酯中不含丙烯醇[19]。

甘油性质及用途：甘油为无色无臭的透明浆状液体，有甜味，易吸湿，比重1.2653，沸点290°C，熔点18°C，溶于水及醇而不溶于醚、苯、氯仿和各种挥发性油及不挥发性油中。能燃烧，毒性低。

甘油主要用于下列制品的生产：醇酸树脂，赛璐珞（玻璃纸），医药，炸药，香料，酯树胶，再生纤维增塑剂，化妆品，食品，烟叶调湿剂，饮料，乳化剂，聚氨基甲酸多元醇酯类，油墨，水泥粘结剂，润滑剂，软化剂，渗透剂，抑菌剂，湿润剂，刹车油传动液等。

### 三、环氧氯丙烷及环氧树脂

环氧氯丙烷， $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ，虽说是甘油合成中的一

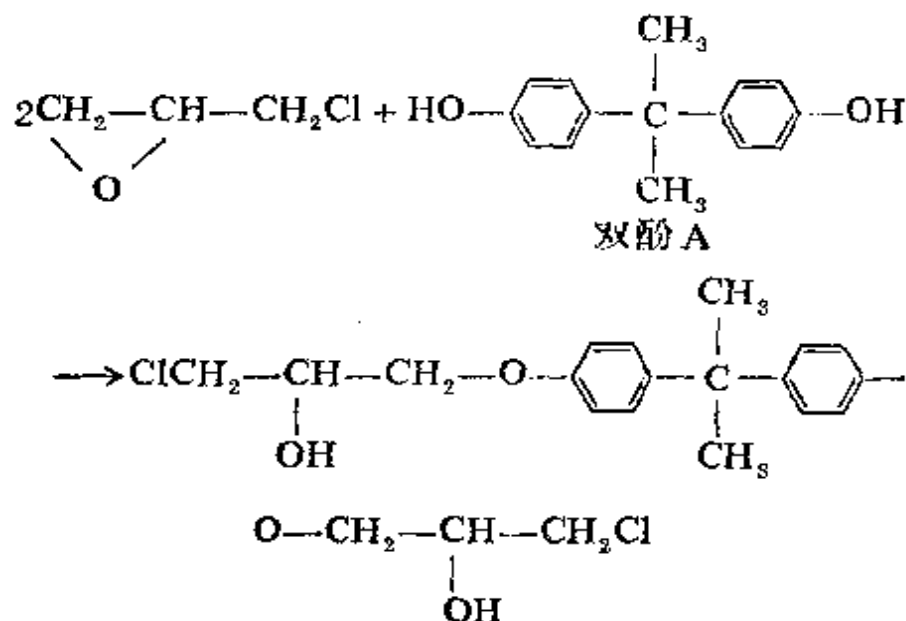


种中间体，但它本身在环氧树脂生产中，也是一种很重要的单体。这些树脂的基料由 2 分子环氧氯丙烷与 1 分子双酚 A（学名 2,2-二对羟基丙烷，由苯酚及丙酮制成）之间的相互反应而制成。

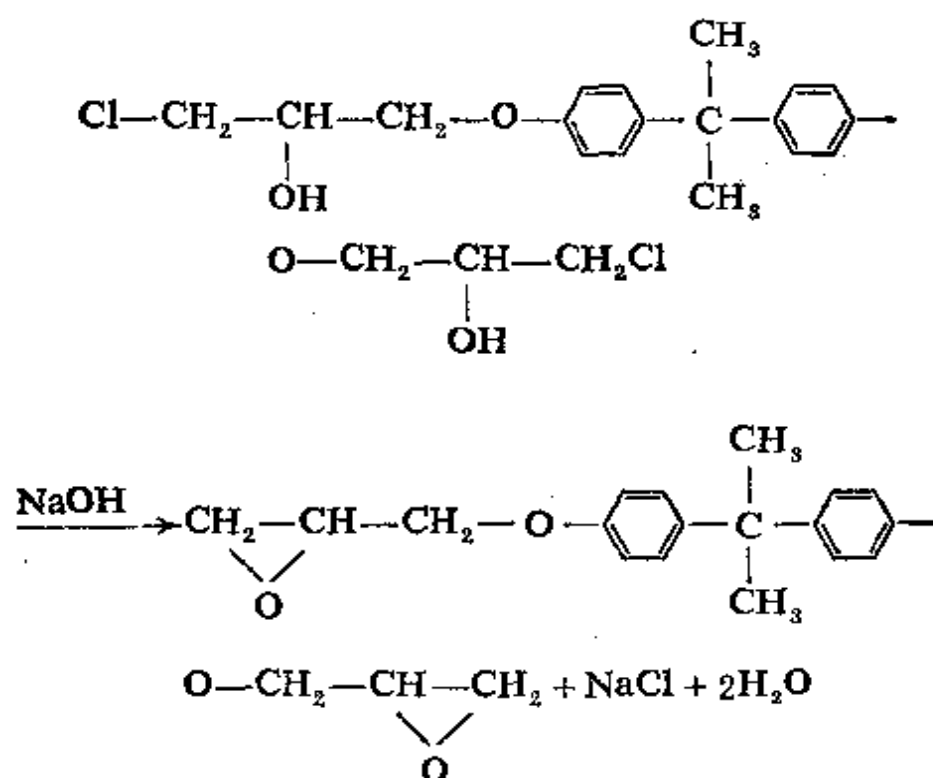
环氧树脂是一种含有环氧基的高分子聚合物，可由多元胺、多元酸酐或聚酰胺等固化剂进行固化后制成粘合剂、浇铸料、玻璃纤维增强塑料及涂料等产品。自从五十年代初开始生产以来，由于具有独特的附着力、电绝缘性、耐化学性及耐磨性，广泛应用于各个工业领域中，品种不断增加，产量不断提高。

环氧树脂的生产过程大体可分为下列几个步骤：

（1）环氧氯丙烷中环氧基与双酚 A 的羟基相互作用生成醚键。

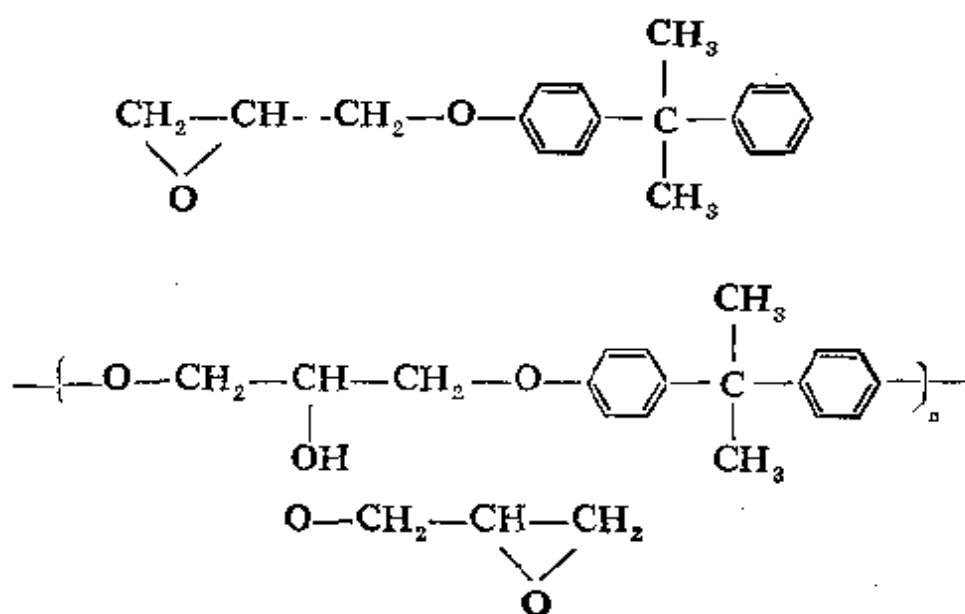


(2) 在NaOH的作用下, 形成的醚脱去HCl又生成环氧基。



(3) 环氧基化合物再与双酚A作用生成新的醚键。

(4) 得到的产物继续与环氧氯丙烷作用, 最终生成线型环氧树脂, 其通式为:



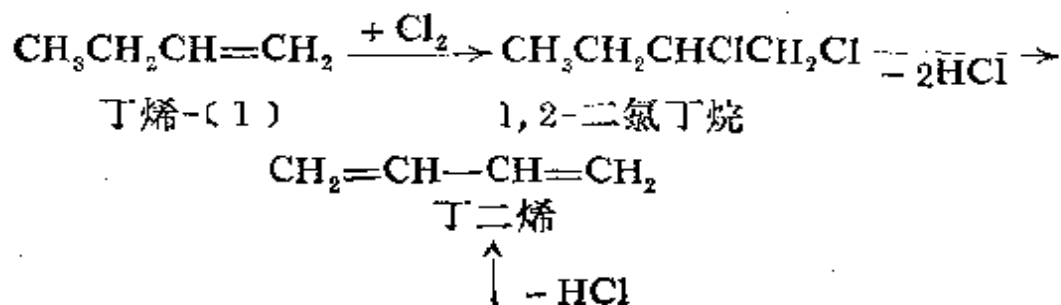
环氧树脂主要用作表面涂料、胶泥及粘合剂。当作为粘合剂时，不仅能粘结木料、陶瓷等材料，对金属表面也有极强的粘结力，因此有“万能胶”之称。由于环氧树脂对金属的优良粘结性，形成的膜面有很好的弹性、很高的耐化学性和耐气候性，而且容易添加其它树脂使之变性，例如与麻仁油配合可制成快干漆，与酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂及干性油合用可制成烘干磁漆等，因此大量用作表面涂料。

环氧树脂的电绝缘性及耐水性也很好，因此也常用来浇铸各种电器设备或固定金属制件，例如变压器、电容器、电阻线圈等以及浇铸泵外壳、叶轮、水槽等化工设备。

环氧树脂以矿物粉、纤维或两者的混合物作为填料制成压塑品。常采用的矿物填料有陶土、石棉、云母及石英，也有用碳粉和石墨粉的，填充量可达40~85%。纤维填料(合成纤维或玻璃纤维)具有增强的作用，填充量可达50%或更多。最好的矿物填料是细的云母粉，既能减低树脂的热膨胀系数，增加导热性能，还可以延长制品的使用寿命。用玻璃布为填料的环氧树脂层压塑料，在某些性能上常超过其它的层压材料。如有较高的压缩强度和弯曲强度，不易分层，抗湿性能好，质量轻盈、坚固耐用，可以用作飞机结构材料。

## § 7 丁烯及其它高级烯烃与氯的反应

丁烯-(1)及丁烯-(2)与氯的加成，能很容易得到预期的二氯化物。当生成物用碱处理或进行催化裂解或热裂解时，则失去HCl而得到丁二烯，与氯丁二烯。(参阅二烯烃章)

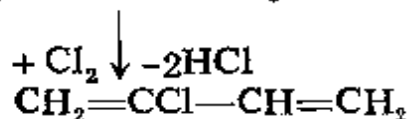
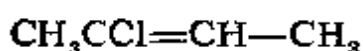






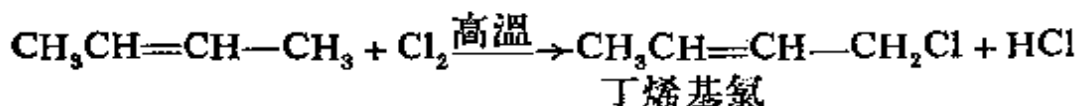
丁烯-(2)

2,3-二氯丁烷



2-氯丁二烯-(1,3)

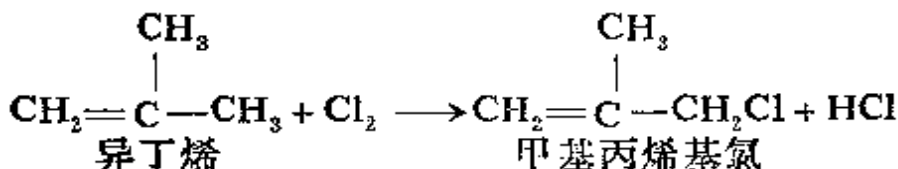
壳牌(Shell)公司的研究者们发现,在高温时,丁烯-(2)中双键相邻甲基上的氢原子,被氯取代的反应比丙烯还容易,得到的取代物是丁烯基氯(1-氯丁烯-(2)):



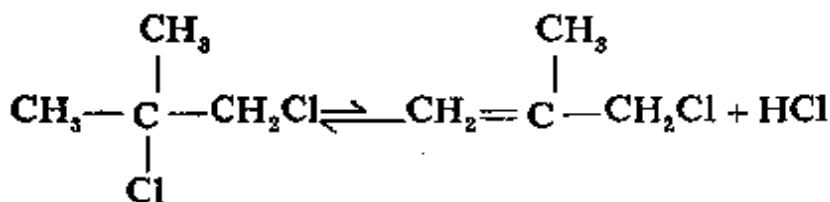
丁烯基氯的沸点77°C,与丙烯基氯相类似,也是一种很活泼的卤代物,并容易失去一分子HCl而生成丁二烯:



异丁烯与氯的反应出人意外,即使温度低达-50°C,得到的主要产物仍是甲基丙烯基氯:



关于它的反应机理,人们认为这是直接取代,而不是先发生氯的加成然后脱HCl的反应,因为常温下的平衡关系有利于得到1,2-二氯异丁烷。换言之二氯异丁烷很难发生脱HCl反应:

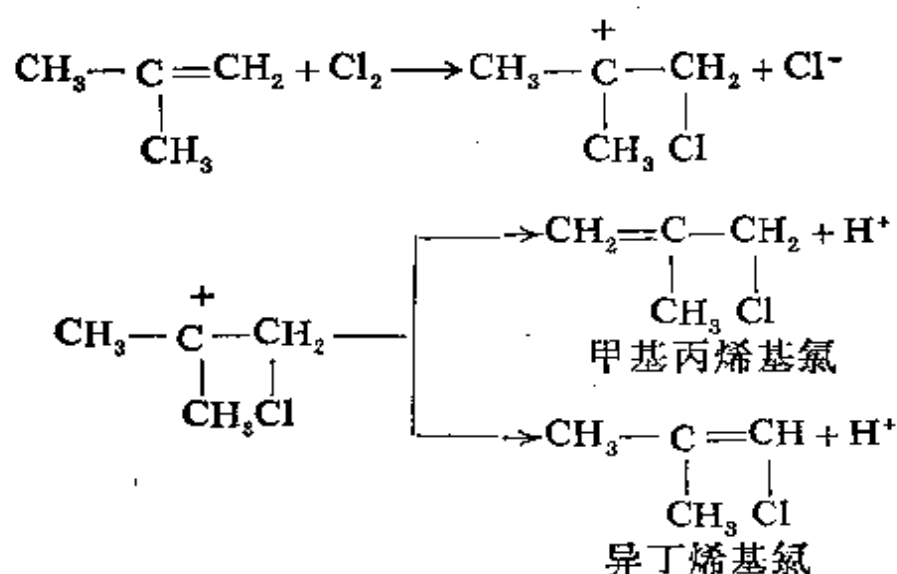


1,2-二氯异丁烷

甲基丙烯基氯

这个反应机理被认为是正氯离子首先攻击亚甲基形成阳碳

离子，然后析出一个 $H^+$ ，并依脱 $H^+$ 位置的不同而产生甲基丙烯基氯及异丁烯基氯。



早期生产甲基丙烯基氯的方法是将氯通入液态异丁烯中，这种方法的缺点是，取代反应时生成的 $HCl$ 能有机会再与异丁烯起加成作用而产生相当多的特丁基氯副产物。这种缺点可以采用连续操作，并尽可能快地除去生成的 $HCl$ 而被克服。较好的办法是，液体异丁烯和氯以1.5 : 1的分子比用高效喷射混合器进行混和，通过一个短的水冷反应器后(0℃时的停留时间为0.0057秒)进入水洗塔，用热水洗去含有的 $HCl$ ，并把甲基丙烯基氯及其它氯代物冷凝下来，经分层后，借分馏法分离出甲基丙烯基氯。

温度和氧的存在对氯代反应影响不大，因为反应物的流动速度很快；压力则有利于 $HCl$ 对异丁烯的加成而产生特丁基氯。氯代产物的组成大致如表9-2。

甲基丙烯基氯与异丁烯基氯的沸点相近，要把它们分离是相当困难的。但异丁烯基氯的存在关系不大，因为异丁烯基氯分子中的氯很不活泼，不会干扰甲基丙烯基氯的取代反应。在一般的甲基丙烯基氯工业品中常含有3~4%的异丁烯基氯。

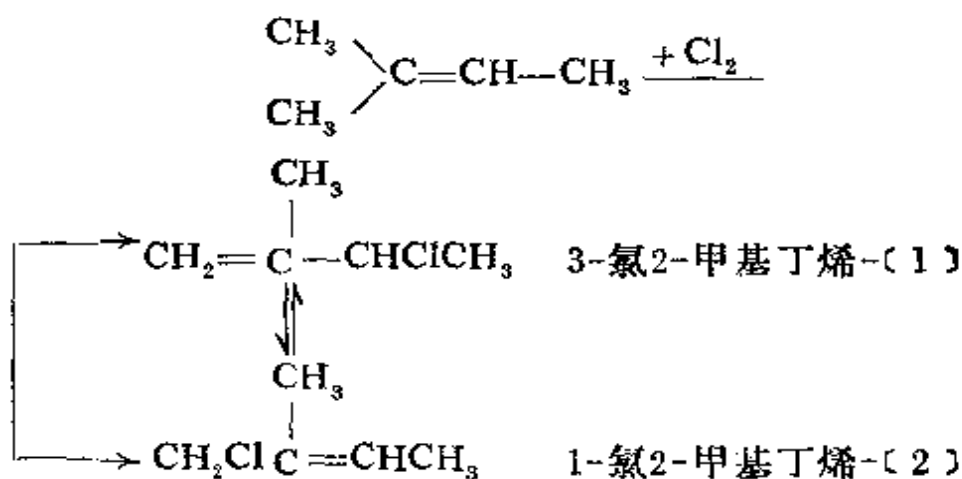
甲基丙烯基氯也能发生类似丙烯基氯的置换反应和加成反应，但目前工业上的应用，还没有达到与丙烯基氯同样的水

表9-2 氯代物的组成

氯代物	分子式	组成, %	沸点, °C/760mm
甲基丙烯基氯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	87	72.2
异丁烯基氯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCl}$	3	68.1
特丁烯基氯	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	1	50.8
1,2-二氯异丁烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{Cl}$	6	103
不饱和二氯代物	—	2	130~135
三氯代物	—	1	—

平。

高级直链烯烃及叔烯烃对氯的作用与相应的丁烯类相类似。例如戊烯-(2)在冷的液相中可与氯加成产生2,3-二氯戊烷;在气相中的氯代反应比丁烯-(2)还容易。三甲基乙烯在常温下与氯作用时,则得到由3-氯2-甲基丁烯-(1)及1-氯2-甲基丁烯-(2)组成的平衡混合物,产率很高。



## § 8 烯烃与氯化氢的反应

乙烯与氯化氢气体在氯化铝、氯化铍或硅胶催化剂的作用下,很容易相互结合生成氯乙烷

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{气}) + \text{HCl}(\text{气}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{气}), -\Delta H = 13.4 \text{ 千卡/克分子}$ 反应是可逆的,平衡常数  $K_p$  的温度关系式,可用下列方程式来表示:

$$\log K_p = \frac{2,925}{T} - 4.96, \text{ 其中 } K_p = \frac{P_{C_2H_5Cl}}{P_{C_2H_4} P_{HCl}}$$

气相操作的一般温度为150~250°C，平衡转化率在200~250°C之间有所下降，但是能够得到较快的反应。它的副反应是乙烯的聚合，这个副反应有时会导致催化剂的失活。

从气体反应物中分离出氯乙烷并不是容易的事，因为它的沸点较低，只有12.2°C，需要采用低温分馏。有时氯乙烷的分离也可以借助于活性炭的吸附或用一种吸收剂例如煤油洗气的办法来实现。

气相法既可用于稀乙烯气体，也可用于浓乙烯。目前该过程常与乙烷的直接氯代相结合，即乙烷氯代时放出的HCl，用于下一步的乙烯加成。

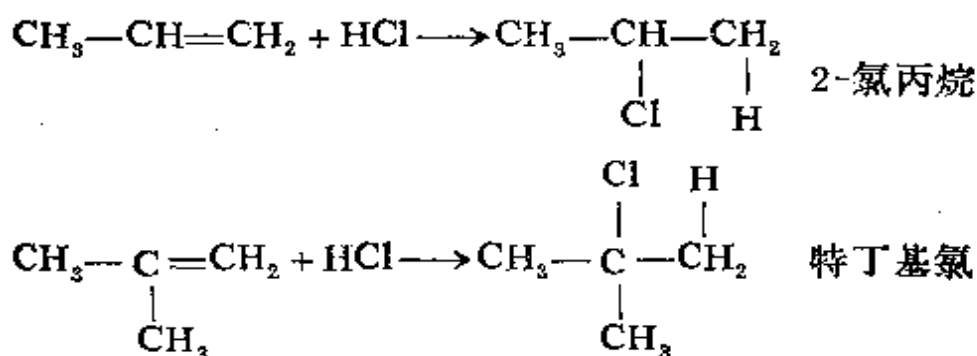
液相过程则一般需要浓乙烯。例如浓乙烯和氯化氢在氯乙烷或1,1,2-三氯乙烷溶剂中进行反应，用氯化铝作催化剂。操作条件为：温度自-5~55°C；压力从常压至9大气压。另外一种方法是，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>与HCl以1.07:1的分子比在55°C及10大气压的氯乙烷溶液中，用氯化铁作催化剂进行加成，需要定时添加催化剂，以保持恒定的反应速度。该过程的关键之一是尽可能减少乙烯的聚合及其在催化剂影响下与氯乙烷的相互作用。

关于借乙烷的直接氯代制取氯乙烷的方法已在第四章中叙述。制取氯乙烷的方法还有在金属卤化物催化剂作用下，借乙醇与氯化氢的酯化反应得到的。如将乙醇及氯化氢的蒸气在110~140°C温度下通入氯化锌的浓水溶液中，形成的氯乙烷和水一同从盐液中蒸馏出来，再经精馏以得成品。所以氯乙烷的生产就根据乙烷、乙烯和乙醇这三种原料在工厂的相对价格来选择生产路线。

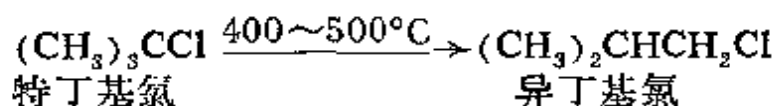
氯乙烷主要用于四乙基铅的生产(由氯乙烷与钠铅齐制成)，约占总用量的90%，其余则用作乙基化剂及乙基化促进剂，例如用于乙基纤维及生产乙基苯时的促进剂。

当四乙基铅作为汽油抗爆剂时，需要合用另外两种乙烯的卤素化合物。在航空汽油中需添加化学计算量的二溴乙烷(由于喷气发动机的发展用量已逐渐减少)，而在车用汽油中则添加二氯乙烷及二溴乙烷的混合物，使相当每个铅原子有两个氯原子和一个溴原子存在。添加这些化学剂的目的是作为铅的净化剂，以防止在活塞及其它部件上产生铅的沉淀。

氯化氢对其它烯烃的加成比乙烯容易。与不对称烯烃加成时，遵循马可尼柯夫定则，即氯趋向于与含氢较少的碳原子相结合。因此氯化氢与丙烯加成得到2-氯丙烷，与异丁烯作用则生成特丁基氯。



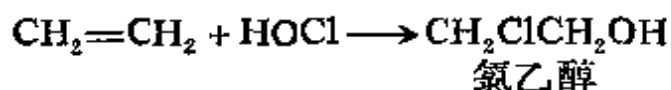
特丁基氯在400~500°C和催化剂存在下，能发生重排而生成异丁基氯。



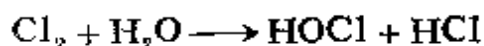
通常加成反应在液相中进行，异丁烯的加成特别容易，例如在-80°C与干氯化氢作用或在+100°C与盐酸水溶液作用都能顺利地加成。高级烯烃的氯化氢加成，目前在工业上还没有获得重要的应用。

## § 9 烯烃与次氯酸的反应

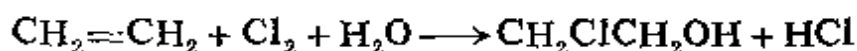
次氯酸对乙烯的加成得到氯乙醇



工业的方法是将乙烯和氯同时通入10~50℃的水中。氯与水作用生成次氯酸和氯化氢：



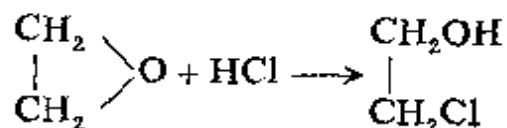
其中次氯酸的实际含量是很低的，但是次氯酸对乙烯的加成速度要比氯的直接加成快得多。如果保持稍过量的乙烯，则在形成一定量的二氯乙烷以前，能够达到6%浓度的氯乙醇。为了加速次氯酸的反应，并防止氯气过高的局部浓度，必须搅拌。当氯乙醇的浓度高于6%很多时，就会加快二氯乙烷的形成。氯乙醇总的反应过程是：



从上述反应式可以看到，每得到1分子氯乙醇，同时也生成1分子氯化氢，反应混合物具有强烈腐蚀性，因此必须注意设备材料的选择。生产过程如下：

将过量的乙烯和氯气同时通入充有水的反应塔中连续生产。反应塔用低碳钢制造，先衬橡胶再衬耐酸砖，以防腐蚀。未反应的乙烯先用碱液洗去酸性蒸气，再经活性炭吸附处理后循环使用。放出的反应热足可使反应温度保持40℃左右；得到的产物是4~5%的氯乙醇稀溶液，可以不经蒸浓或提纯直接用作制取氧化乙烯的原料。在反应效果相同的条件下，连续操作的转化率必须维持在一个比间歇操作略低的水平上，以免产生过多的副产物。

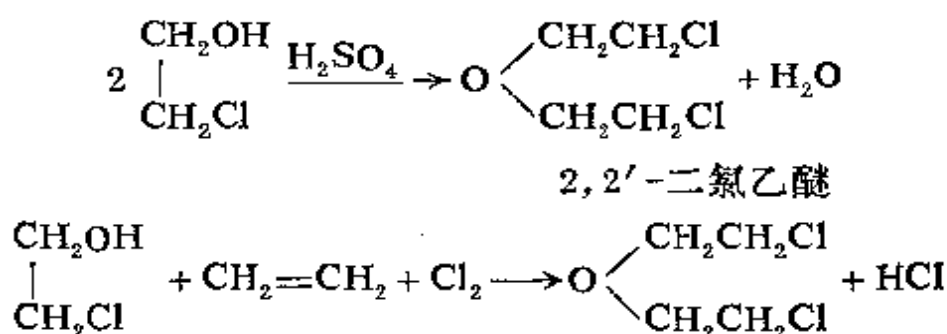
氯乙醇在128.7℃沸腾，能与水形成含氯乙醇42.5%的共沸物，沸点97.8℃。因此要从4~5%的稀溶液中得到无水氯乙醇，就需要采取特殊的方法。首先借蒸馏法得到20~30%浓度的溶液，然后加入NaCl盐析，使溶液分为两层，上面的有机层含有70%的氯乙醇，分出后再进行分馏，从塔顶蒸出共沸物，塔底釜液就是无水氯乙醇。也可用苯作共沸溶剂进行脱水蒸馏的。另一种合成方法是由氧化乙烯与氯化氢的加成制取：



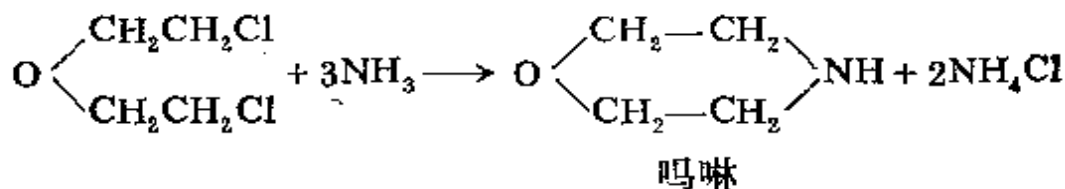
氯乙醇能完全与水相混溶，而且很容易发生水解作用，化学性质极为活泼；但在大多数的应用中，并不需要无水氯乙醇，只需要稀水溶液或其共沸物。

在生产氯乙醇的过程中，总要生成相当数量的副产物，其中主要的有二氯乙烷及 2,2'-二氯乙醚， $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 。不过这些副产物都是很有用的中间体，可以作为产品出售。

2,2'-二氯乙醚的合成方法是在  $90\sim 100^\circ\text{C}$  温度下由氯乙醇与浓硫酸作用制成或者在  $80^\circ\text{C}$  时使过量的乙烯和氯一同通入氯乙醇中而制成



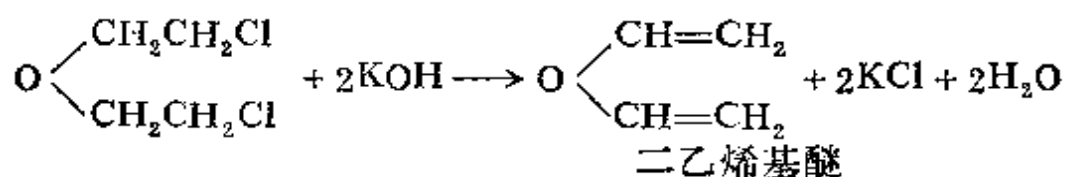
2,2'-二氯乙醚为无色液体，沸点  $178.5^\circ\text{C}$ ，具有类似二氯乙烷的气味。能与大多数有机溶剂相混和，不溶于水。有剧毒，使用时应有防护措施，空气中容许浓度 15ppm。2,2'-二氯乙醚为一种通用溶剂，也用作有机合成中间体；用于润滑油的精制、丁二烯的提纯、纺织品的漂洗、润湿剂、渗透剂、土壤熏蒸剂以及油漆工业。与氨及胺类作用，能生成吗啉 (Morpholine，也称对-氧氮己烷) 及其取代物。



吗啉也是一种很有价值的溶剂，常用作橡胶促进剂，防腐剂，锅炉水添加剂以及有机合成中间体。

2,2'-二氯乙醚与多硫化钠反应，能生成类似乙硫橡胶 (Thiokol) 的多硫化物聚合体。与熔融的苛性碱作用，则得到

二乙烯基醚，在医药中用作麻醉剂



氯乙醇的性质及其主要用途：

氯乙醇也是无色液体，具有微弱的醚气味，溶于大多数有机溶剂，而能与水完全相混和。有剧毒，吸入、吞服甚至皮肤吸收均具有致命危险，在空气中的容许浓度为 5 ppm。

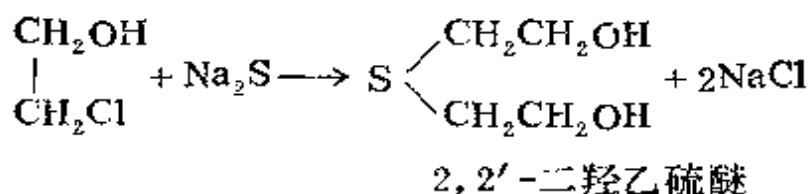
氯乙醇为醋酸纤维及乙基纤维的良好溶剂，也用作休眠马铃薯的发芽促进剂。在有机合成中则用作羟乙基引入剂。它的主要用途是用来生产氧化乙烯和乙二醇。

氯乙醇与碱的作用合成氧化乙烯后应立即从溶液中分离出来，以防止发生水合作用形成乙二醇。常用的碱性物质为石灰，反应连续进行，反应器用挡板分成几个部分，以提高混合效率。德国的方法<sup>[20]</sup>是将含有少量二氯乙烷的 4~5% 氯乙醇稀溶液，与 10~20% 过量的热石灰乳液混合后，送入反应塔的顶部，并以蛇形走径自上向下流动。塔顶物料借塔底吹入的水蒸气维持沸腾状态。出来的气体含有氧化乙烯、二氯乙烷及水蒸气，大部分水蒸气被冷凝下来回到蒸汽发生器，由氧化乙烯、二氯乙烷及剩余水蒸气组成的混合气送至两塔蒸馏系统，在常压下分出氧化乙烯，以得成品。氧化乙烯因水合生成乙二醇的损失约为 5%。乙二醇的浓度太低，回收并不合算。氯乙醇生产氧化乙烯的产率为 75~80%，每生产 1 吨氧化乙烯约需 0.9 吨乙烯和 2 吨石灰。这条生产路线已被乙烯直接氧化法所代替。尽管氯乙醇法的产率可能稍高，但需用大量的氯气和石灰，所以在经济指标上就不如直接氧化法有利。关于氧化乙烯的各种制法、性能及其工业用途将在十一章中详细讨论。

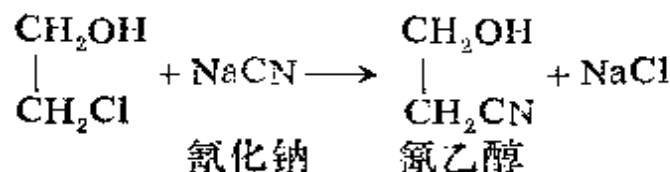
氯乙醇的其它反应也有赖于活泼氯原子的取代。例如与硫化钠作用，能生成产率很高的 2, 2'-二羟乙硫醚，它是生产



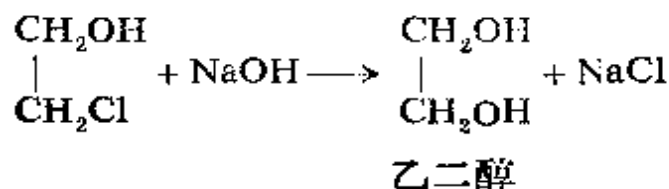
芥子气的中间体。



与氰化钠反应则得到氯乙醇，在合成丙烯腈及丙烯酸酯的一种方法中用作中间体。



氯乙醇在苛性碱液中很容易发生水解作用生成乙二醇，



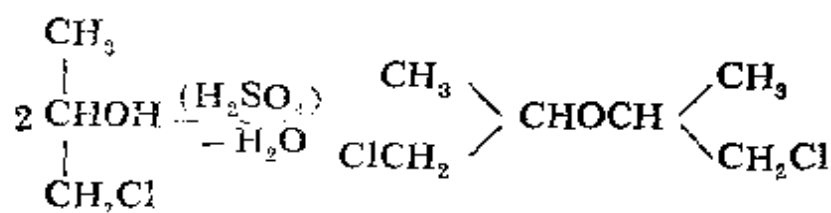
在工业生产中，氯乙醇常在高压釜中于70~110°C温度下用碳酸氢钠进行水解，乙二醇的产率可达90%。也曾用白垩或碳酸氢钙作碱性水解剂。在这些方法中，得到的乙二醇都是含有很多无机盐的稀溶液，因此需要先经脱盐蒸发器中进行浓缩，然后再经分馏而得成品。乙二醇也可以由甲醛及一氧化碳或氧化乙烯的水合制成，这是当前生产乙二醇的主要路线。关于这些合成方法的反应过程将在第十章及第十一章中分别加以叙述。

氯丙醇可用上述同样的方法由丙烯、氯及水制得。一般来说，高级烯烃比乙烯容易与次氯酸起反应，但是在生成的产物中常含有较多的二氯和多氯化物，另外次氯酸及氯与高级烯烃的相对反应速度也不如乙烯那样有利。

文献中报导了用含有乙烯及丙烯的裂解气同时制取氯乙醇及氯丙醇混合物的方法，而且已在美国建厂生产。高级氯醇类在工业上并不重要，如果需要的话，可以采用次氯酸加成制丙烯基氯的方法使烯烃与不含氯的次氯酸作用而生成。

氯丙醇的性质及其反应与氯乙醇类似，它的最重要的工业

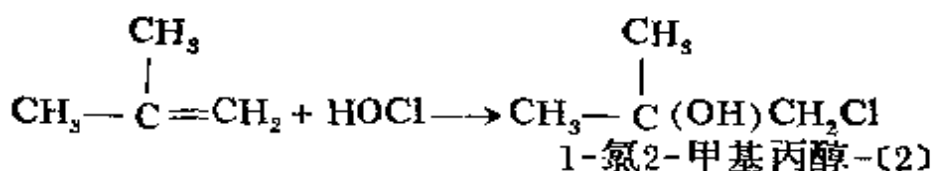
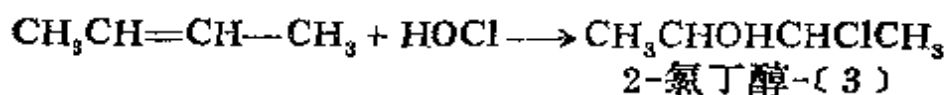
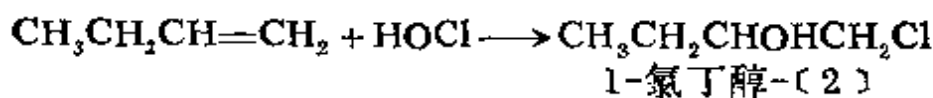
用途是生产氧化丙烯和丙二醇。与浓硫酸一同回流加热，能顺利地发生脱水作用形成2,2'-二氯异丙醚，这是一种与2,2'-二氯乙醚性质类似的液体，沸点187°C



2,2'-二氯异丙醚

氯丙醇与碱作用生成氧化丙烯的反应速度比相应的氯乙醇快20倍，工业上常利用这种特性，在次氯酸与乙烯-丙烯混合物的反应中分离出氧化丙烯来。

次氯酸与各种丁烯作用时，丁烯-(1)主要得到1-氯丁醇-(2)；丁烯-2得到2-氯丁醇-(3)；异丁烯则生成1-氯2-甲基丙醇-(2)(α-氯异丁醇)



氯丁醇在工业上还没有获得重要的应用；有人提出以氯丁醇作为合成2,3-氯化乙烯，2,3-丁二醇及甲乙酮的中间体[21]。重要烯烃氯醇类的沸点列于表9-3。

## § 10 烯烃与溴及溴化物的反应

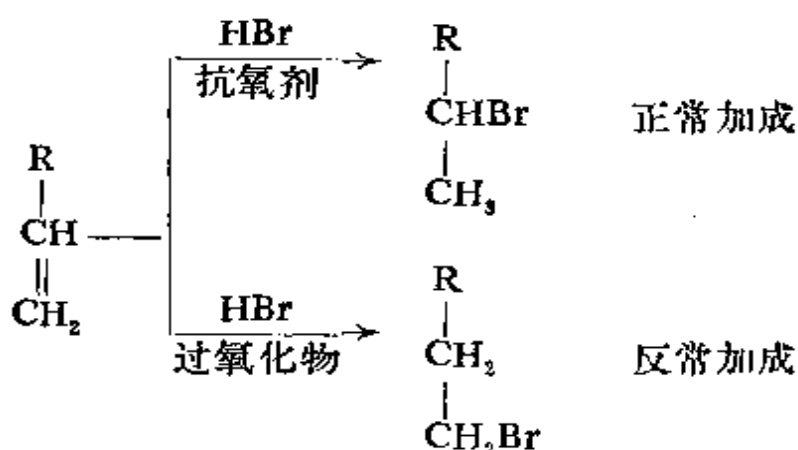
由烯烃与溴制成的溴代物，最重要的是二溴乙烷，它常与四乙铅合用于高辛烷值汽油中，也用作控制线虫类的土壤烟熏剂和防止谷物霉烂的熏蒸剂。二溴乙烷的生产方法与二氯乙烷

表9-3 重要烯烃氯醇类的沸点

名 称	分 子 式	沸点, °C/760mm
氯乙醇	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$	129
1-氯丙醇-[2] ( $\alpha$ -氯丙醇)	$\text{CH}_2\text{ClCHOHCH}_3$	133~134
2-氯丙醇-[1] ( $\beta$ -氯丙醇)	$\text{CH}_2\text{OHCHClCH}_3$	126~127
1-氯丁醇-[2] ( $\alpha$ -氯丁醇)	$\text{CH}_2\text{ClCHOHCH}_2\text{CH}_3$	141
2-氯丁醇-[1] ( $\beta$ -氯丁醇)	$\text{CH}_2\text{OHCHClCH}_2\text{CH}_3$	75/25mm
3-氯丁醇-[2]	$\text{CH}_3\text{CHOHCHClCH}_3$	138~139
1-氯2-甲基丙醇-[2] ( $\alpha$ -氯异丁醇)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	128

相同，可借溴与乙烯的直接加成而制得。

烯烃与溴化氢的加成得到溴代烷，虽然这类化合物在工业上重要性不大，但它的反应却是很有兴趣的，因为在某些情况下溴化氢与烯烃的加成，常不按规则的途径进行。正常的加成应该遵循马可尼柯夫定则即溴原子应与含氢较少的碳原子相结合；但是当有过氧化物存在时，加成的位置恰与前述定则相反。



对于双键不在端基上的不对称烯烃，无论反应条件如何，得到的产物总是50：50分子比的两种异构体的混合物，这种反

常现象在氯的加成中是没有发现的。

人们认为, 这种不规则的加成, 可能是由于在过氧化物存在下, 使部分溴化氢氧化成溴原子, 并向含氢较多的碳进行攻击的缘故。溴对各种取代烯烃的加成, 也得到同样的结果。

### 参 考 文 献

- [1] Ger. Patent, 430,539.
- [2] Hydrocarbon processing, 57(4), 160(1978).
- [3] Petrochem. Developments, 72, p.109.
- [4] Hyd. proc. 52(2), 99~110(1973).
- [5] ibid 55(3), 85~89(1976).
- [6] U.S.P. 3,488,398.
- [7] Hyd. proc. 46(11), 239(1967).
- [8] Chem. Week, Sept. 24, 1966.
- [9] 1975 Petrochem. Handbook, Hyd. proc 54(11), 216(1975).
- [10] AIChE, Houston, March 1971.
- [11] Hyd. proc. Nov. 1969, p.248.
- [12] Hyd. proc. 54(11), 215(1975).
- [13] Hyd. proc. Nov. 1969, p.249.
- [14] Hyd. proc. and Pet. Ref, Nov. 1964, p.140.
- [15] ibid Nov. 1963, p.240.
- [16] Hyd. proc. 52(2), 101(1973).
- [17] Hyd. proc. and Pet. Ref. Nov. 1963, p.209.
- [18] Hyd. proc. 54(11), 151(1975).
- [19] U. S. P. 3,609,198; B. P. 1 231 142; Ger. Pat. 1 903 441; French Pat. 1 600 558; Japan Pat. 603 400.
- [20] B.I.O.S. 776; B.I.O.S. 1059.
- [21] Chim et. Ind., March 1965, p.277.

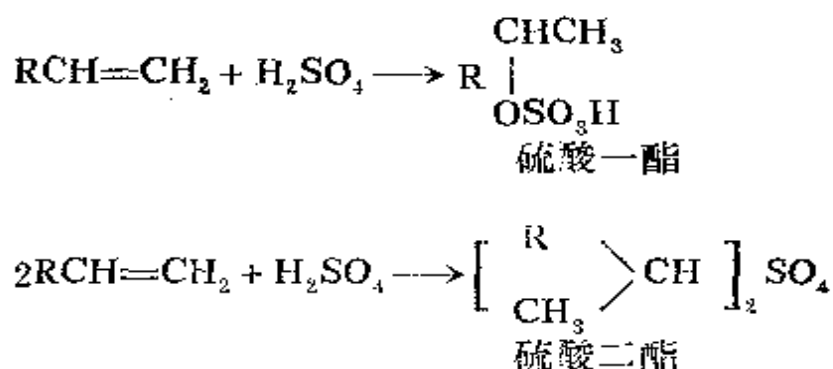
## 第十章 烯烃类的其它反应

本章叙述的反应,并不包括有机化学中的各种反应,而只是那些在工业上已应用于生产和今后可能用于工业生产的反应。

### § 1 烯烃与硫化合物的反应

烯烃与硫酸作用生成硫酸一酯及硫酸二酯,已在烯烃水合一章中详细介绍过。应该注意的是在各种可能反应中,随着烯烃分子量的增加,聚合副反应将变得越来越严重,甚至使反应无法继续进行。但在低温下(如  $0^{\circ}\text{C}$ )与浓硫酸作用时,则长链烯烃特别是那些双键位于链端或邻近链端的正烯烃,能够得到很好产率的硫酸氢酯。它们的钠盐是性能优良的洗涤剂。长链烯烃是由石蜡的气相裂解获得。

通常  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{12}$  直链烯烃的硫酸化反应是在  $10\sim 20^{\circ}\text{C}$  下用 90% 以上浓度的硫酸来进行,酸对烯烃的分子比为 2 : 1。反应时必须有效的混合和较短的接触时间。得到的主要产物为硫酸一酯,但不可避免的也生成一些硫酸二酯:



加入控制量的稀释水沉淀出烯烃聚合物并将其分离。酸液层进行中和,并添加异丙醇水溶液,然后用轻石油烃萃取,借以

除去未作用的烯烃和任何存在的硫酸二酯。加入异丙醇的目的是为了防止形成难以处理的乳化液。萃取液中的硫酸二酯可在80°C左右用苛性碱液水解，使其转变成硫酸一酯，再与主要产物混合。

类似的洗涤剂也可采用页岩油中沸程为180~330°C的馏分为原料，其中约含有42%的烯烃和二烯烃。除去含有的酚类和含氮化合物后，在10~20°C用96~98%浓硫酸进行反应，混合产物的分离与上述相同。

烯烃的硫酸化反应只能得到仲烷基的硫酸酯，因此用于洗涤剂的生产就受到一定的限制。伯烷基硫酸酯可借Oxo合成法由烯烃通过伯醇来制取，生产过程将在后面详细叙述。另一种方法则是采用烷基铝增长法(参阅第七章)。

烯烃与硫化氢作用产生硫醇的加成反应比烯烃的直接水合快得多。各种支链烯烃如异丁烯、二异丁烯及三异丁烯等与硫化氢的反应尤其容易，因此常利用这个反应，取沸程为160~190°C的C<sub>11</sub>~C<sub>19</sub>支链烯烃为原料来制取十二烷硫醇。反应在大约110°C及25大气压，并用氧化硅-氧化铝(只含百分之几的氧化铝)作催化剂的条件下进行。烯烃对硫化氢的分子比约为1:1.5，单程转化率限制在50%左右，十二烷硫醇的最终产率达90%。

简单的硫醇多由相应的醇与硫化氢相互作用而制成。例如甲硫醇就是由甲醇和硫化氢在315~330°C及20~24大气压下通过氧化铝催化剂制得的。

硫醇类主要用于共聚反应中的链转移剂，借以控制共聚物的分子量。在丁二烯与苯乙烯共聚制取丁苯橡胶的过程中，十二烷硫醇是一种很有效的链转移剂。硫醇与氧化乙烯的缩合物则用作洗涤剂的中间体。此外，硫醇也用作溶剂、有机合成中间体及橡胶添加剂等。

烯烃与二氧化硫或亚硫酸氢盐作用，能使硫直接加在碳原子上而产生磺酸盐



Oxo的名称。

由上式看到，在反应过程中，同时生成正醛类和异醛类，并比原来的烯烃多一个碳原子。通常反应在 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 及 $200\sim 300$ 大气压下的液相中进行，早期的催化剂是将钴金属吸附在硅藻土、氧化钼及氧化镁的载体上制成（与费-托氏合成所用的催化剂类似）。钴在反应条件下以八羰基二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 及四羰基氢钴 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的形式进入液体中，显示其催化活性。实际上各种钴化合物都可以用，雷内钴(Raney Cobalt)和钴的脂肪酸盐及环烷酸盐都有相当大的催化活性。选用环烷酸钴作催化剂更是特别方便，因为它是一种易得的商品，而且容易溶于有机介质中。镍不是有效的催化剂，实验表明，生成的羰基镍性质稳定，不象羰基钴能够形成羰基氢镍和羰基镍二聚体。铁的催化性能介于钴、镍之间，但周期表中同族的其它元素如钌、铑、钐等则具有很好的活性。

反应在液相中进行，因此对于低级烯烃的原料来说，需要添加惰性溶剂，常用的溶剂有醚、苯及甲苯等。当用 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的费-托氏汽油馏分作原料时，其中含有 $60\sim 70\%$ 的烯烃，其余为饱和烃，在这种情况下，就不需另加溶剂。还应该指出反应的放热特性，每消耗掉1克分子的烯烃，约放出35千卡的反应热。

共轭双键二烯烃不能与CO发生反应，它的存在甚至还有抑制反应的作用，显然这是由于他们能与催化剂形成稳定复合物的缘故，因此在进行Oxo合成时，必须借选择加氢法把它们从单烯烃原料中除去。

$\text{H}_2$ 及CO的混合气可用任何生产合成气的方法制取，两者的分子比要求接近 $1:1$ ，其中 $\text{H}_2$ 可容许稍过量。烯烃借Oxo合成法得到醛类后，如果最终目的是为了生产相应的醇，可不必将醛类从系统中分出，只需除去钴催化剂，必要时也分离出少量异醛类，就能直接送入氢化器，在镍系或铜系催化剂的作用下进行加氢反应。



## 一、Oxo合成的影响因素

### 1. 温度的影响

为要得到最高产率的醛类，Oxo合成的温度应在保持合理反应速度的条件下越低越好。这个温度一般为110~140°C，但需要采用预先制好的羰基钴或雷内钴作催化剂，才能得到成功的操作。150~160°C温度下的合成也能获得满意的结果，不过生成的醛类将有一部分还原成相应的醇。150°C以上反应的好处是任何钴盐都能在反应体系中就地转变成羰基钴，因而醋酸钴、碳酸钴或氧化钴都可用作催化剂，省去预先制备的麻烦。一般来说，反应最宜的温度依钴催化剂的活性、钴盐转变成活性催化剂的难易程度以及烯烃原料的特性而定。当用低级烯烃作原料时，反应可以比高级烯烃稍低的温度下进行。

还应该指出的是，在Oxo合成过程中，烯烃的异构化反应常与它的氢甲酰化反应同时发生。这两个反应的温度依赖关系并不相同。有证据表明，温度对异构化反应的依赖关系要比氢甲酰反应大，因此过分提高反应温度，对Oxo合成是不利的。

### 2. 压力的影响

通常Oxo合成都在50~300大气压内进行。从间歇高压釜中试验的动力学数据表明，在75~150大气压之间的操作，反应速度与压力无关。合成的最低压力可能与一氧化碳使钴保持八羰基二钴形式所需的分压有关，当然这也与温度有关。在室温下，1大气压的一氧化碳就足以防止羰基物的分解，但在150°C时，则最低需要40大气压才能达到同样的目的。一般的情况是应用200大气压左右的合成气。辛烯于180~185°C温度下进行Oxo反应时，转变成壬醛的初始压力，只需要50大气压。当压力超过85大气压后，生成的主要产物就不是壬醛而是壬醇；但是若把反应温度降低到150°C以下，这时即使压力增高到200大气压，主要产物仍是壬醛。由此可以得出结论，醛类在高压、低温下得到的产率要比高温低压时得到的高得多。

在连续操作中，反应显著地受着压力的影响，表10-1列出了转化率与压力的关系。当压力加大时，转化率迅速增高，这可能是由于在低压下，反应剂之间的接触较差的缘故。一般说来合成气压力低于150大气压的连续操作是不可取的。

表10-1 Oxo反应时压力的依赖关系  
(反应时间1小时)

合成气压力，大气压	转化率，%
50	10
100	50
150	70~80
275	95

### 3. 催化剂的影响

Oxo合成在150°C及200 大气压的条件下反应时，几乎任何钴盐都有催化活性。但温度低于150°C的合成，则必须选用活性较大的八羰基二钴或雷内钴作催化剂。八羰基二钴的小型制备方法如下：置30克碳酸钴及100毫升苯于500毫升的不锈钢高压釜中，用1：1分子比的合成气加压到220大气压，在180°C加热2小时。减压冷却后，取出反应液，用离心分离机滤去杂质，得到的澄清液中每毫升约含八羰基二钴0.25克，可在1大气压的一氧化碳中存贮。溶液的温度不得超过30°C，否则将分解成金属钴。

催化剂的浓度对反应速度有着重要作用，甚至会影响反应的过程。通常溶液中的催化剂量，以0.5~5%(分子)的浓度比较适宜。

## 二、Oxo合成在工业中的应用

在工业上利用Oxo合成制取醛类，醛可进一步加氢生成醇。无论原来烯烃的结构如何，得到的产物总是伯醇类，这在有机合成中更有特别重要的意义。因为烯烃用其它方法，例如用水

合法制取醇类时，除乙烯以外，都只能得到仲醇或叔醇。而在许多有机合成中，常需要大量的伯醇，如合成洗涤剂的生产，须使用 $C_{12}\sim C_{18}$ 范围内的直链伯醇类，才能得到性能优良的生物降解型产品。各种伯醇也用作溶剂、防腐蚀剂、增塑剂及燃料油添加剂等。

Oxo合成的工艺流程，可由丙烯制丁醛及丁醇为例表示在图10-1中〔6, 7〕。

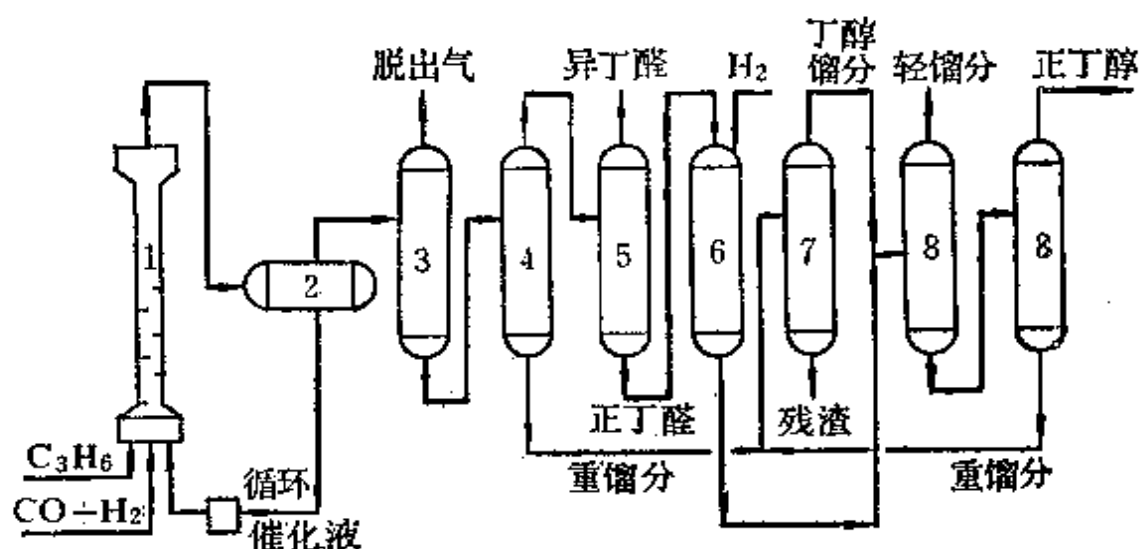


图10-1 借Oxo合成法由丙烯制正丁醇的工艺流程示意图

1—炭基化合成塔；2—催化剂分离槽；3—脱气塔；4—重馏分分离塔；  
5—丁醛分离塔；6—氢化塔；7—粗丁醇分离塔；8—丁醇精馏塔（分  
别分离出轻重馏分）

合成塔中充入含有3~5%钴催化剂的催化液，循环气和新鲜原料丙烯、一氧化碳及氢按一定比例从合成塔底部通入，在 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 及250~300大气压的条件下发生反应。合成塔内装有挡板，借以提高气、液接触的效率。生成的反应产物随尾气一同从塔顶出来，尾气中也常夹带出一定量的催化液，因此在分出尾气的同时，也要不断将催化液分离回收。

反应混合物在催化液分离槽中，回收催化液返回合成塔，其余的部分进脱气塔，脱除未反应的气体从塔顶放出，并利用其热量产生蒸汽。塔釜凝液导入丁醛分离系统。脱出的气体中

因丙烯的转化率高达96%以上,未反应的丙烯已很少,一氧化碳和氢气也基本用尽,而且杂质较多,是否循环使用,可根据具体情况而定。丁醛分离系统由三塔组成。在第一塔中除去重馏分;在第二塔中,异丁醛从顶部蒸出;主要含正丁醛的釜液则与 $H_2$ 一起自上而下通过固定床氢化塔,在 $130\sim 160^{\circ}C$ 、 $30\sim 50$ 大气压及镍系催化剂作用下还原成正丁醇。将此正丁醇粗品送至精馏系统进行提纯。精馏系统由两塔组成,分别除去轻馏分与重馏分后得到正丁醇精品。轻馏分主要含异丁醇及水,可净化制成精品。重馏分中含有少量丁醇,也应设法回收,办法是连续地从塔底放出,与丁醛分离系统第一塔来的重馏分(包含丁醇、丁醇酯及其它高沸物)合并,一同送入该系统的第三塔,分离出来的丁醇馏分进丁醇精馏系统,残渣则作为燃料使用。

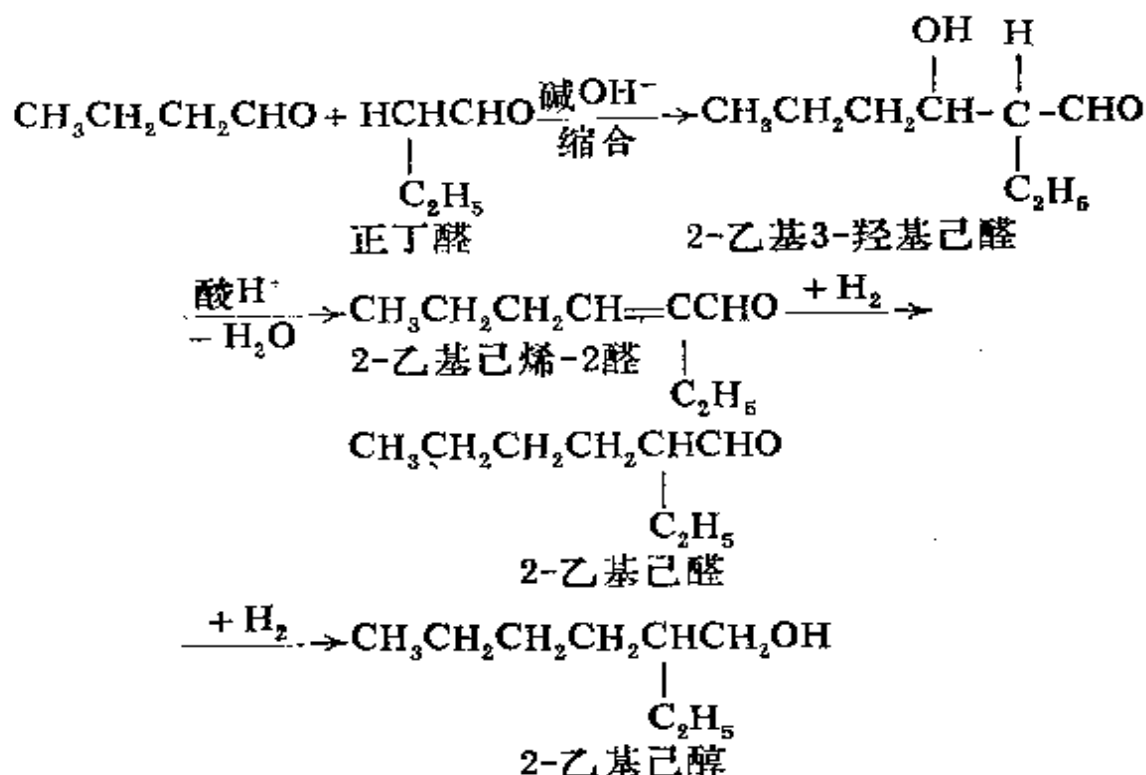
采用此法进行生产时,既没有废水,也不存在空气污染问题。产品中正丁醛与异丁醛的分子比为 $3\sim 4:1$ ,总收率可达理论生成量的80%。若只以正丁醛的产率而论,每生成100公斤的正丁醛,需用丙烯原料102公斤,同时得到11公斤的正丁醇。如果得到的正丁醛也用来生产正丁醇,则每100公斤的正丁醇,需用丙烯92公斤[8,9]。

正丁醇为一种无色透明液体,沸点 $117.7^{\circ}C$ (异丁醇沸点 $107^{\circ}C$ ),比重0.8109( $20/20^{\circ}C$ ),易燃烧,在空气中的爆炸极限为 $1.45\sim 11.25\%$ 。能与其它醇类及醚类相混溶, $20^{\circ}C$ 时在水中的溶解度为7.7%(重),而水在正丁醇中的溶解度则为20.1%(重)。正丁醇能与水形成二元共沸物,其组成为正丁醇62%(重),共沸点 $92.6^{\circ}C$ 。异丁醇与水组成的共沸物,含异丁醇67%(重),共沸点 $90^{\circ}C$ 。

正丁醇广泛用作溶剂及萃取剂,也多用于增塑剂、涂料、香料等的生产。由它制成的醋酸丁酯、丙烯酸丁酯及其它酯类在高分子工业中作为助剂,可以提高高分子制品的粘性、柔软性、可塑性、拉伸度,并降低其吸湿性。

2-乙基己醇可以通过正丁醛的途径制成。这是一个用合

生产方法是将正丁醛在微量稀碱液的作用下，自行缩合形成 2-乙基 3-羟基己醛。再在硫酸、醋酸等酸性催化剂及醋酸钠、磷酸钠等缓冲剂的存在下，使生成产物脱水得到 2-乙基己烯醛。最后用镍或镍-铬系催化剂，在 100~150℃ 及 3~10 大气压下与过量氢发生氢化反应而合成 2-乙基己醇。



很多国家在以丙烯为基本原料的联合工厂中，将丙烯合成正丁醛后，生产正丁醇与2-乙基己醇，根据市场的需求情况来改变这两种制品的产量。

图10-2表示了由丙烯同时制取正丁醇及2-乙基己醇的联合生产工艺<sup>[10~12]</sup>。

丙烯借Oxo合成法制得丁醛后，根据产品要求或将混合丁醛分成正丁醛及异丁醛两部分，然后加以应用。也可不加分离，直接进入氢化器，在过量氢的作用下，一次还原成丁醇。如果是生产2-乙基己醇的话，则必须使用正丁醛精品。将正丁醛送至缩合反应器，在80~130°C、40~80大气压及稀碱液

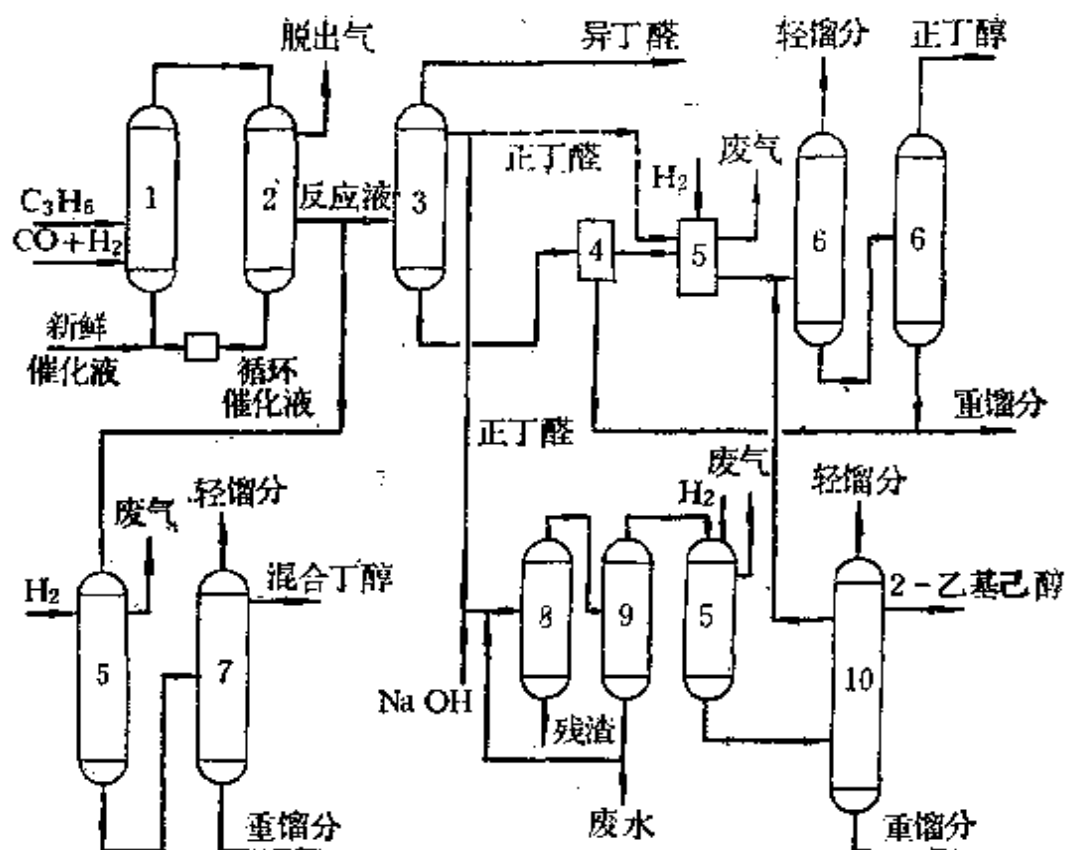


图10-2 由丙烯合成正丁醇及2-乙基己醇联合生产工艺示意图

1—Oxo合成塔；2—催化液分离塔；3—丁醛蒸馏塔；4—底料处理塔；5—氢化器；6—正丁醇精馏塔(脱轻重馏分)；7—混合丁醇塔；8—缩合反应器；9—脱水塔；10—2-乙基己醇塔

催化剂的作用下得到2-乙基3-羟基己醛，进而脱水生成2-乙基己烯醛。经分离除去水分及其它杂质后，导入氢化器，在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、3~10大气压及镍系催化剂存在下还原成2-乙基己醇。获得的粗品导入蒸馏系统进行精制，并由侧线取得成品。从蒸馏塔顶部出来的轻馏分中，含有一定量的正丁醇，可送至正丁醇精馏系统加以回收。

2-乙基己醇为无色液体，沸点 $183.5^{\circ}\text{C}$ ，比重0.83，不溶于水，而能与大多数有机溶剂相混和。2-乙基己醇用于生产苯二甲酸二2-乙基己酯，作为乙烯类树脂的主要增塑剂。由于这种增塑剂的性能好，毒性低，为聚氯乙烯的通用增塑剂。其它的用途包括丁二酸酯及丙烯酸酯的生产，以及制取抗氧

剂、水溶液防沫剂、涂料、润湿剂、润滑剂和特殊溶剂等。

### 三、Oxo合成反应的改进

Oxo合成法的反应条件比较强烈，使此法的应用受到一定的限制。研究者们对最关键的催化剂组成作了多方面的探索，取得可喜的成果，主要的改进是：

(1)壳牌公司的低压一步合成法，这就是在低压下使烯烃一次生成相应伯醇的方法<sup>[13]</sup>。他们采用羰基钴的三丁基膦复合物作催化剂，因为在反应过程中同时发生羰基化和氢化作用，合成气中 $H_2$ 与CO的分子比应改为2 : 1。操作压力为30大气压(只及原来的九分之一)，反应温度也比较低。产物中正醇对异醇之比很高，例如由丙烯合成所得的正丁醇与异丁醇的比例可达10 : 1。对于碳链较长的高级醇来说，直链醇的含量也达85%。此法的主要缺点是需要用较多的催化剂，因此必须有高效率的催化剂回收系统。

(2)用羰基铁作催化剂，以烯烃、一氧化碳和水为原料，在正丁基吡咯烷酮溶剂中进行反应，也能直接由烯烃简单而经济地得到伯醇。操作条件也比原来的合成法低得多。例如当以丙烯为原料制取丁醇时，操作压力为15大气压，比壳牌公司的方法还低，反应温度也只需90~110°C，容易实现工业化生产。此法的缺点是单程转化率低，只有10%左右，故原料气需多次循环使用。

(3)在原来的催化体系中添加锌盐促进剂，例如在钴催化剂中加入乙酰丙酮锌，能够促使形成的醛发生二聚反应。这种改进对于合成高级伯醇很有利，特别适用于由丙烯制取2-乙基己醇的反应<sup>[14]</sup>。

(4)用铑系化合物作催化剂。铑、钌、铱等的羰基物都具有很大的催化活性，其中又以铑化合物的活性为最大。铑系化合物象十二羰基铑 $Rh_4(CO)_{12}$ 和氧化铑 $Rh_2O_3$ 等，在Oxo羰基化反应的条件下，很容易形成氢化羰基铑 $HRh(CO)_4$ 。它的催化

性能特别活泼，比相应氢化羰基钴的活性大100~10000倍，因此能够在较低温度及较小压力下进行反应，生成的产物几乎不含醇，副产物也很少[15]。

铑系催化剂也存在一些缺点：首先是氢化羰基铑是一种很活泼的异构化催化剂，因此在得到的反应产物中常含有较多的支链醛。同时正：异两种醛类的比值为1：1，也比钴催化剂得到的4：1低得多。其次，铑的价格非常昂贵，没有特别的好处决不应轻易使用。后来发现，羰基铑经过膦、肼、胺或其它配合体进行改性后，虽然活性有所下降，但催化特性却发生了很大的变化。以羰基铑与三芳基膦构成的复合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ 为例，它与一般的钴催化剂完全不同，反应产物中正醛与异醛之比(以后用正：异比表示)，随着合成气总压力及一氧化碳分压的降低而增加(也就是说随氢分压的提高而增加)，当在60~120°C及7~35大气压下进行反应时两者的比值可达92：8，以转化烯烃为准的正构物产率也较高。可以看到，与钴催化剂比较，铑催化剂具有下列的优点：反应温度低，操作压力低，正：异比值高。兹将这两种催化剂的典型条件及反应结果列于表10-2[16]。

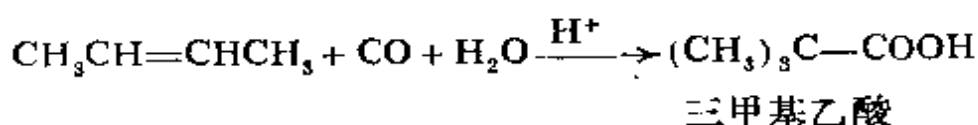
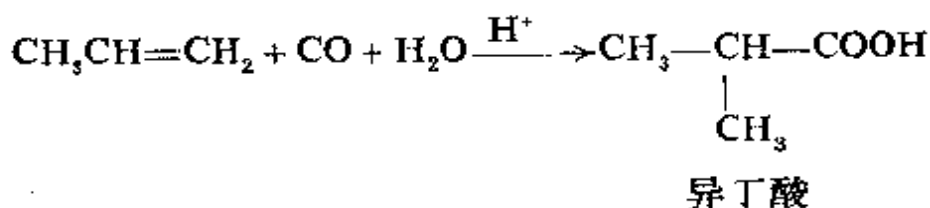
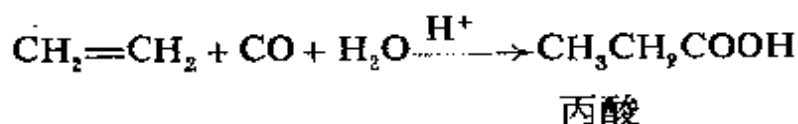
表10-2 钴催化剂及铑催化剂反应过程比较表

催化剂组成	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$
温度, °C	140~180	160~200	60~120
压力, 巴	200~300	50~100	7~35
催化剂浓度, % (金属/烯烃)	0.1~1.0	0.6	0.01~0.1
液体空速	0.5~1.0	0.1~0.2	0.1~0.25
反应产物	醛	醇	醛
正/异比值	80:20	88:12	92:8
正构物产率 (以转化烯烃为基准)	67	67	76



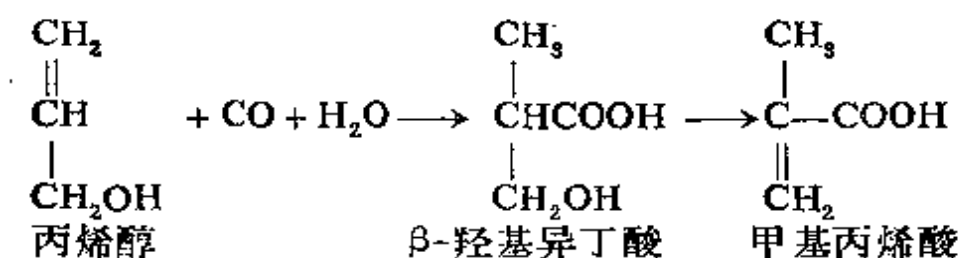
#### 四、其它合成反应

以一氧化碳为基础的另一种重要合成是由烯烃、一氧化碳及水的相互作用直接生成酸。这也是一种高压过程，但反应温度要比Oxo合成高得多。一般的操作条件为200~400大气压及300~400°C，并采用酸性催化剂。这就要求结构材料必须具有耐高温、耐高压、耐腐蚀的性能。为此目的已提出了采用银和银合金制作设备的专利。常用的催化剂包括磷酸、盐酸、硫酸及三氟化硼等。这个方法能够很容易地由乙烯生成丙酸，由丙烯生成异丁酸以及由丁烯-(2)经过碳架的重排而生成三甲基乙酸(特戊酸)：

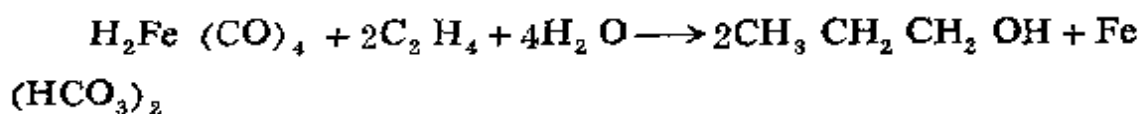


这个反应曾作了如下的改进，即烯烃与一氧化碳先在低于100°C和20~50大气压以及96%硫酸或无水氢氟酸的存在下进行反应，然后加水使生成的酸游离出来。在改进的过程中人们发现一氧化碳可以在水、醇、胺等的存在下与烯烃加成而得到酸、酯及酰胺。催化剂为用化学计算量的羰基金属及酸，或用一种能在反应条件下形成羰基金属的金属盐。合成为酸的反应条件是200~300°C及150大气压，用羰基镍作催化剂。

上述反应还可以推广到各种含有双键的化合物。例如，由丙烯醇可以通过β-羟基异丁酸而生成甲基丙烯酸：



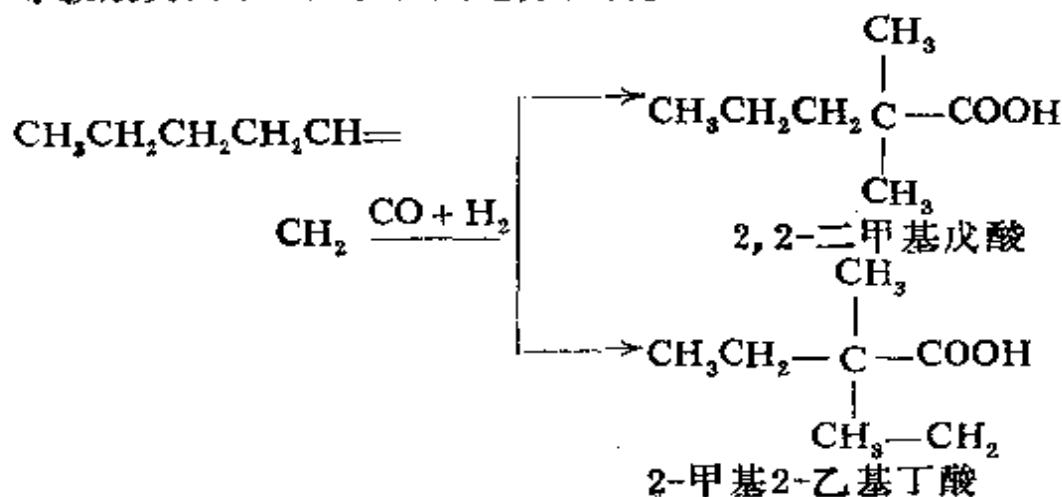
另外一种一氧化碳的反应是由乙烯直接合成丙醇，用羰基金属与碱作用得到的氢化羰基金属作催化剂。例如由五羰基铁获得的氢化羰基铁  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  与乙烯及水作用，能发生下列的反应：



反应是在叔胺类的存在下进行的，较好的叔胺类物是二甲基甘氨酸(Dimethylglycine)的钠盐， $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COONa}$ 。

同样的原理也能扩大到由醇制取酸的合成中，这里醇就相当于烯烃及水的作用。埃金斯(Adkins)等[17]曾成功地把一系列的醇在羰基镍、氯化镍及氯化氢的存在下羰基化成比原来反应物多一个碳原子的酸，反应在  $275 \sim 300^\circ\text{C}$  及大于40大气压的条件下进行。

这一领域中的重要发展是由柯赫(Koch)所做的合成叔酸类的工作[18]。该合成法所用的原料也是烯烃、一氧化碳和水，在  $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、1~100大气压及强酸催化剂的存在下进行反应。例如由己烯可以制取2,2-二甲基戊酸及2-甲基2-乙基丁酸等叔酸类而不生成任何其它异构物。



在合成过程中，如采用硫酸作催化剂，则从反应产物中分离出来相当困难。比较常用的是磷酸与三氟化硼的混合物。这种催化剂特别适用于由直链单烯烃制取叔酸类的连续生产。一个典型的反应条件是温度 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，一氧化碳压力 $50\sim 150$ 大气压，每份水重的混合催化剂的含量不大于12%。

这个反应还有采用甲酸作为一氧化碳的来源。将烯烃及无水甲酸缓慢地加入强烈搅拌的浓硫酸中，硫酸必须过量，以便即使被水冲稀后，仍能保持它的催化作用。反应温度为 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，不用高压操作。

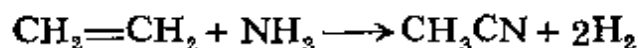
在工业上这些酸类及其衍生物主要用作增塑剂、聚合催化剂、合成润滑剂、油漆干燥剂、液压油及除莠剂等。

甲醛 $\text{HCHO}$ 可以看作是 $\text{H}_2$ 与 $\text{CO}$ 的混合体，但它不能与烯烃作用生成其它醛。在酸性缩合的条件下，得到的产物是1, 3-二醇类、它们的酯类或是不饱和醇。

甲醛与异丁烯反应生成二甲基二氧己环(*Dimethyl dioxan*)，这是制取异戊二烯的中间一步，详细内容在二烯烃章中叙述。

### § 3 烯烃与氨的反应

1934年爱里斯(Ellis)曾报导过乙烯与氨在 $450^{\circ}\text{C}$ 及载在硅胶上的硫酸锌催化剂存在下，反应生成乙腈。



乙腈

德国科学工作者们研究了乙烯与氨在 $450^{\circ}\text{C}$ 及25大气压，并用还原钼酸铵作催化剂进行的反应，得到的产物是乙胺类混合物。这些反应条件与乙醇及氨生成乙胺时所用的条件类似。

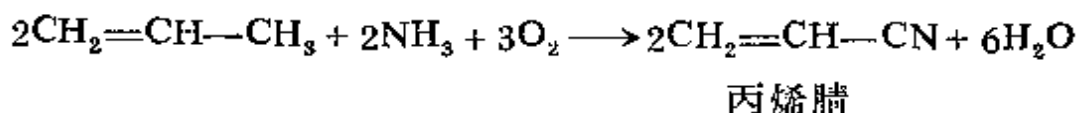
辛克莱精炼公司(*Sinclair Refining Company*)曾对烯烃与氨的反应作了一系列的研究工作。反应在高压、 $350^{\circ}\text{C}$ 左右的温度以及钴基催化剂的存在下进行。得到的产物为直链胺和

腈。如以丙烯为原料，则得到丙烯腈，但产率很低。

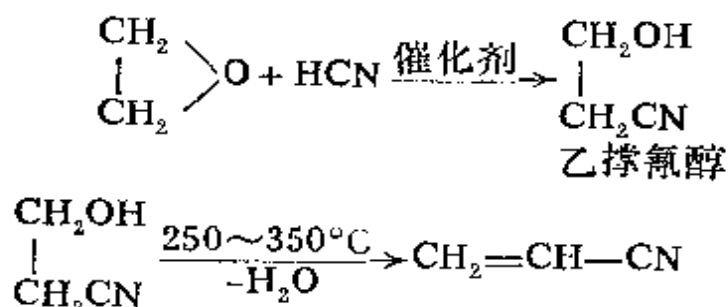
莫比尔石油公司(Mobil Oil Co.)对这个领域的反应进行试验。他们采用的反应条件是高温、低压和活性较小的氢化催化剂，大多数烯烃的主要产物都是乙腈。由于在丙烯腈合成方法中能够获得相当多的乙腈副产物，上述方法的兴趣也就减退了。

## 一、丙烯氨氧化法制丙烯腈

丙烯借氨氧化反应制取丙烯腈的方法有很大的发展，其反应式为：

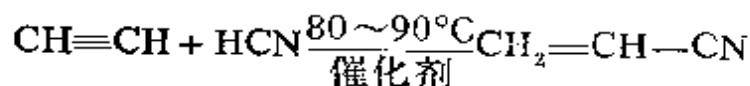


最初生产丙烯腈的方法是用氧化乙烯和氢氰酸为原料，在碱性催化剂(如二乙胺)的作用下，首先形成乙撑氰醇，然后加热脱水而得丙烯腈。



此法虽有得到的丙烯腈纯度较高的优点，但因原料昂贵，氢氰酸毒性大，操作过程繁杂，已被乙炔氢氰酸法所代替。

乙炔氢氰酸法是1960年以前丙烯腈的主要生产方法，它采用乙炔和氢氰酸为原料，以氯化亚铜-氯化铵的盐酸溶液或氯化亚铜-氯化钾-氯化钠的盐酸溶液为催化剂制成丙烯腈。



此法生产简单，成本较低，但副反应多，粗产品中组成复杂，精制较困难，毒性也大，并需大量电力来生产电石。

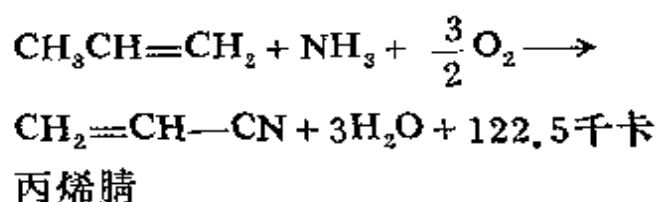
丙烯氨氧化法采用石油裂解时的副产物丙烯为原料，同时

所需的氨为一般肥料级或冷冻规格级即可，对质量要求并不高，氧化剂则用空气，原料很容易得到。反应在常压或稍高压下进行，丙烯的转化率和丙烯腈的收率都很高，生产成本低，副反应产物在工业上也有用途，其优越性是显而易见的。因此自1960年开始工业化生产以来，已有90%以上的丙烯腈都采用此法生产。

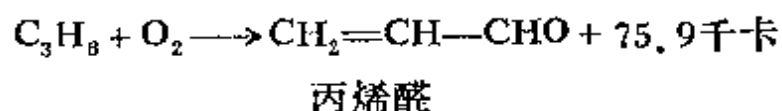
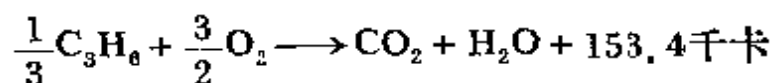
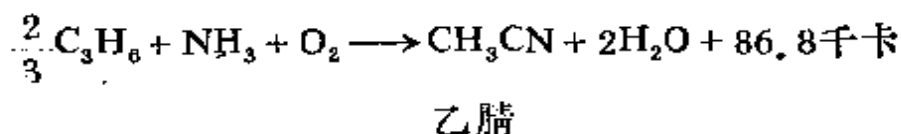
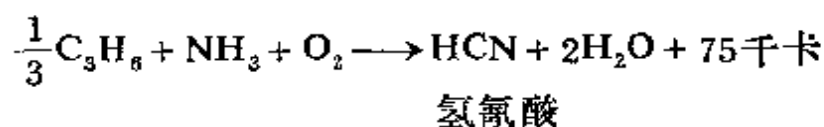
## 二、丙烯氨氧化法的影响因素

丙烯氨氧化反应是一个强烈的放热过程，每生成1克分子丙烯腈的热效应为122.5千卡。在氨氧化过程中将发生一系列的副反应，形成氢氰酸、乙腈、二氧化碳及少量丙烯醛、乙醛、丙腈、丙酮、丙烯酸等。这些副反应也都是放热反应，主要反应式如下：

主反应



副反应



上述各反应同时进行，而程度各不相同。因此过程的总热效应须根据丙烯的转化率及各反应的进行程度算出。实测的结果一般约为180千卡/克分子丙烯。

副反应的发生必然导致主产物收率的下降，这不仅浪费原料，也造成产物成分复杂化和分离精制的困难。为使反应获得满意的结果，催化剂的性能和反应器的结构是两个关键性的要素[19]。1959年以钼-铋为主要成分的催化剂研制成功。近年来，为了提高丙烯腈的单程产率，各国都做了大量的工作，以期获得高效催化剂。赫克诺尔(HucRnall)曾对各种催化剂的催化机理及其反应动力学进行了详细的评论[20]。

反应器型式的选择对于保证反应的顺利进行非常重要。丙烯氨氧化反应是一个气、固相强烈的放热反应。列管式固定床反应器虽有气、固两相接触较好、结构简单、操作控制方便等特点，但传热效果差、反应温度不均，特别是纵向各点温差较大，不能充分发挥全部催化剂的作用。而且固定床反应器体积庞大、笨重，催化剂装卸麻烦，生产能力较低，特别是在较高反应温度下，还要增加热载体的输送和循环等辅助设备。故在丙烯氨氧化反应中很少采用列管式固定床，而多采用流化床反应器。

此外，选择适当的工艺条件也是十分重要的。对于一个特定的催化剂及反应器来说，只有在适宜的工艺条件下，才能显示出它们固有的优越性。下面对催化剂和流化床反应器的问題，以及工艺条件分别加以扼要叙述。

### 1. 催化剂

在工业上用于丙烯氨氧化反应的催化剂主要为两大类：一类是复合酸的盐类，如磷钼酸铋、磷钨酸铋等，另一类是重金属的氧化物或是几种金属氧化物的混合物，例如铈、钼、铋、钒、钨、钨、铈、铁、钴、镍、碲的氧化物，或是铈-锡氧化物，铈-钨氧化物等。

我国采用磷钼酸铋系催化剂，也是各国使用最多的一种。当丙烯、氨、氧在磷钼酸铋催化剂上进行反应时，主要是生成丙烯腈，同时也得到一些丙烯醛、氢氰酸和乙腈，反应物中没有氨，只能生成丙烯醛，反应物为丙烯醛、氨和氧时，也能得

到丙烯腈。由此可知，在该催化剂的作用下，能够同时发生下列三个主要反应：即丙烯 $\rightarrow$ 丙烯醛；丙烯 $\rightarrow$ 丙烯腈；丙烯醛 $\rightarrow$ 丙烯腈。这三个反应最终都得到丙烯腈，但催化剂中钼与铋的原子比不同时，对这三个反应有不同的影响，它们之间的关系表示在图10-3中。图中可以看出，要使丙烯醛转化成丙烯腈，只需钼的组分就可以了，但要使丙烯生成丙烯腈，则必须同时有铋原子存在。实验表明，为了获得最高产率的丙烯腈，钼与铋的原子比以1：1左右为最好。

磷是助催化剂，它有提高催化剂活性和延长催化剂寿命的作用。除了磷以外，也常加入其它助催化剂例如铈。

载体的选择也很重要。针对丙烯的氨氧化反应来说，载体的比表面积不应太大，这样可以减少深度氧化的程度，有利于提高催化剂的选择性。此外由于氨氧化的热效应很大，载体的

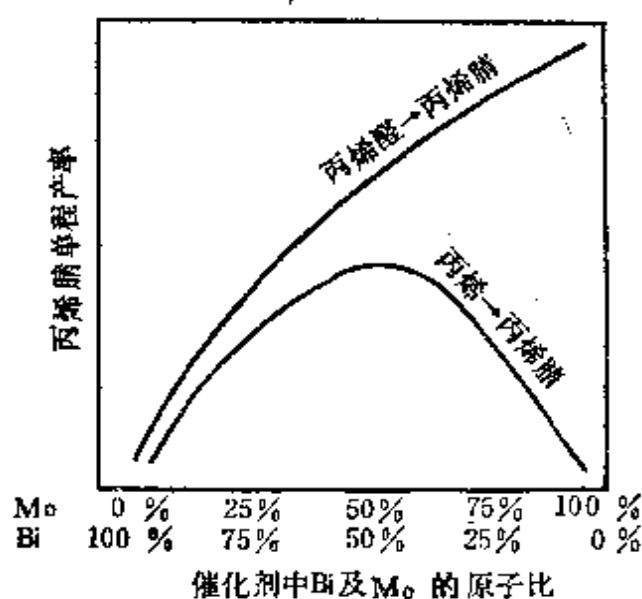


图10-3 催化剂中Bi及Mo的组成对丙烯腈产率的关系

热稳定性和热传导性能也成为选择的要求之一，特别是采用固定床反应器时，这种要求尤为突出。用于流化床的催化剂则对强度、形状、粒度等提出了较高的要求，同时也要考虑到成型的难易程度。硅胶的热稳定性稍差，但成型容易，因此广泛用作这类催化剂的载体，目前我国合成丙烯腈流化床反应器所用的催化

剂，就是以40~180筛目的粗孔微球硅胶为载体的，它的比表面约为300米<sup>2</sup>/克。实践证明，以微球硅胶为载体的催化剂，与同样组成自然成型的催化剂比较，催化效率提高50%以上。

使用磷鉬酸鉍系催化剂时，反应混和物中的氧气浓度，必须维持某一最低值，低于此值，催化剂的活性下降。如果原料气中完全不含氧，则反应就不能生成丙烯腈，同时也不生成其它产物。当丙烯醛与氨通过该类催化剂时，虽能生成少量丙烯腈，但随后催化剂便由正常的黄色变成灰黑色，产物中不再出现丙烯腈。研究工作者认为这是因为在氨氧化过程中有氧参与反应，如果氧量供应不足，那末催化剂中参与反应的氧就得不到充分补给，从而导致催化剂被还原而使活性下降。由此可见，丙烯腈分子中虽不含氧原子，但却需要有足够氧气的存在才能顺利地生成丙烯腈。

## 2. 反应器

丙烯的氨氧化合成多采用流化床反应器，它的效率高。催化剂制成微球状的小颗粒，盛在反应器内，当气体通过分布板进入催化剂层时，在一定的线速范围内，这些微球小颗粒就被吹起，在反应器内翻滚运动，所以又称沸腾床。反应在浓密的催化剂层中进行，放出的反应热借装置在反应器内的水冷却管直接除去。由于催化剂处于流动状态，所以只要反应器的结构设计得合理，催化剂层的温度十分均匀，就能大大提高了催化剂的使用效率。其次，从反应器中取出或加入催化剂比较容易。与固定床相比，流化床具有体积小、生产能力大、传热效果好、操作弹性大、催化剂装卸容易等优点。流化床反应器的主要缺点是：催化剂易磨损、流失大；吹出反应器的催化剂粉尘，会堵塞后工序的管路和设备；原料气与反应气的剧烈搅和，会出现反应物的返混现象，导致发生二次反应，从而增加副反应，降低主产品的收率。

丙烯氨氧化采用的流化床反应器，其结构如图10-4所示。

流化床反应器按其外形和作用可分为三个部分：床底段、反应段及扩大段。

床底段为反应器的下部，许多流化床的底部呈锥形，故又称锥形体，有气体进料管、防爆孔、催化剂放出管及气体分布



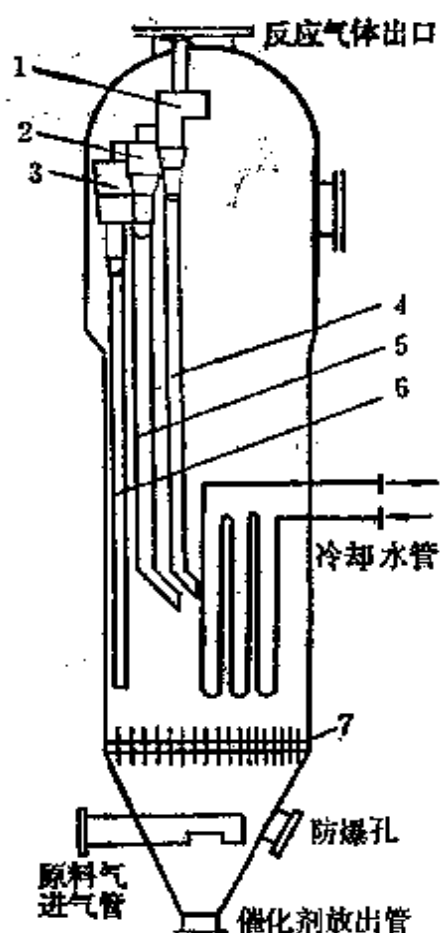


图10-4 丙烯氨氧化流化床反应器示意图

- 1—一级旋风分离器；2—二级旋风分离器；3—三级旋风分离器；4—三级料腿；5—二级料腿；6—一级料腿；7—气体分布板

催化剂的下漏及堵塞，常采用锥形风帽分布板，图10-6是其中的一种。

防爆孔是必要的安全装置，用铝片或不锈钢片做防爆膜，但不能用铜片，因原料气中的氨对铜有腐蚀作用。当反应气壳体中发生爆炸或其它原因引起反应器压力急剧升高时，防爆膜首先破裂，将气体排泄，以免造成更大事故。

反应段是反应器中间的圆筒部分，它提供足够的反应空

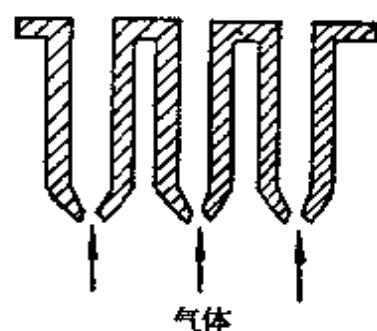


图10-5 节流喷嘴

板等部件。床底段主要起原料气预分配的作用，气体分布板除使气体均匀分布外，还承载堆积着催化剂。

丙烯-氨和空气有混合进料和分别进料两种，图10-4中是采用混合进料。经过预热的原料气从开口向下的进料管导入锥形体的中部，气体出来后返折上升，穿过分布板均匀地进入催化剂层。

气体分布板由开有许多小孔的薄铁板制成。小孔按一定规则排列，孔下面装有节流喷嘴，其结构如图10-5所示。为了防止

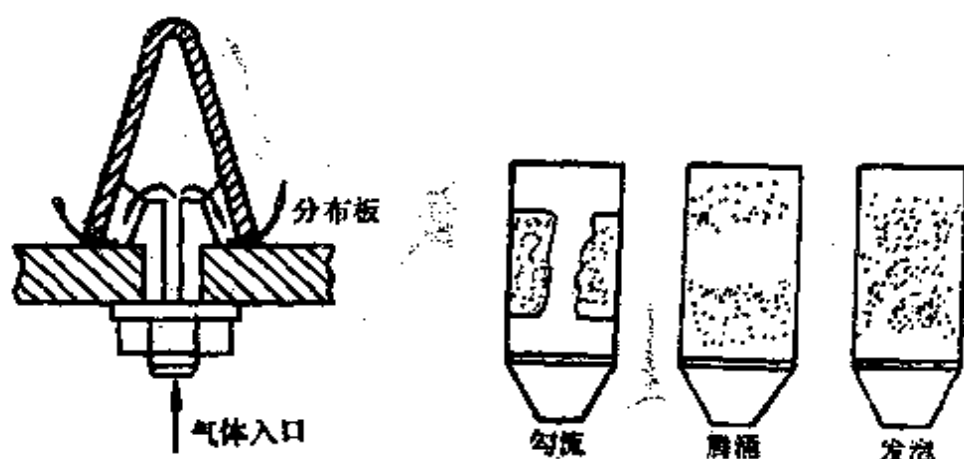


图10-6 锥形风帽结构及气体流向 图10-7 不正常的流化状态

间，使化学反应进行完全。催化剂受气体的吹动而呈流化状，主要集中在这一部分，催化剂粒子的聚集密度最大，故又称浓相段。如果操作条件选择不当或反应器结构设计不合理，就会出现催化剂与原料接触不良，影响反应效果；常见的有沟流、腾涌和发泡等现象，如图10-7所示。为此常在流化床浓相段中装置一定块数的导向多孔挡板。多孔板的形式可以是多孔格子板、筛网或形如百叶窗的导向挡板；它们的孔径应能容许催化剂及反应气体自由通过。导向挡板具有强化流化床反应器生产能力的作用，并且有很好的操作弹性。因为在不加挡板的流化床中，气流总是中间流速快，沿器壁流速慢，催化剂也是在反应器中间的浓度稀，沿器壁的浓度密，这样就造成了接触不良、反应不均的结果。装设导向挡板以后，气体流过导向挡板时，将产生一种向心旋转的气流，加强了催化剂粒子的径向运动，使催化剂在床层截面上的分布比较均匀；而且当气流增大时，向心力也增大，催化剂向中心运动的力量也随之加大，气流的旋转运动能对催化剂起到强烈的搅拌作用，从而也就强化了反应器的生产能力，故可以使流化床在较高的线速下操作。而且旋转运动产生的向心力，随着气体流速的增减而增减，因而催化剂在反应截面上的浓度，始终是比较均匀的，这样就可以在较宽的线速范围内操作。此外，导向挡板还具有破碎气泡

的作用，因而使气体达到比较完全的反应。

丙烯氨氧化的主反应和副反应都是强放热反应，放出热量很大。为了使催化剂始终保持较高的活性和选择性，必须及时排出反应热，以严格控制反应温度，因反应主要在浓相段发生，故在浓相段中安装一定数量的垂直U形管，并在管中通入近30公斤/厘米<sup>2</sup>压力的高压热水，利用热水的汽化带出反应热，产生的蒸汽可供本车间使用。在浓相段中装置的U形管，若安装得当，还可以起到破除气泡，防止出现不正常流化状态的作用。

扩大段是指反应器上部比反应段直径稍大的部分，其中安装了串联成二级或三级的旋风分离器，它的主要作用是回收催化剂。在扩大段中催化剂的聚集密度较小，所以也称为稀相段。旋风分离器主要是靠离心作用把固体颗粒与气体分离，其结构如图10-8 (a) 所示。

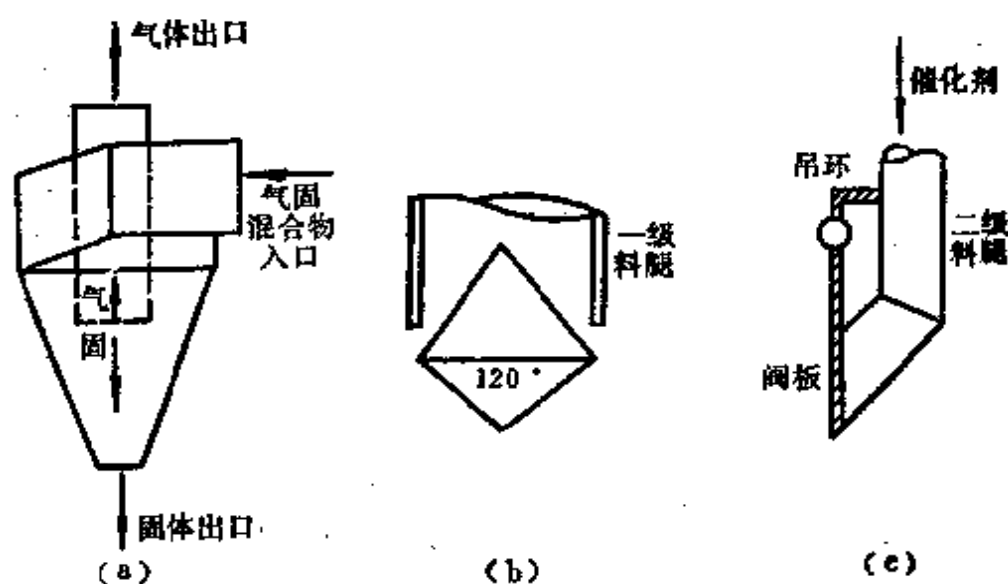


图10-8 旋风分离器及料腿密封装置

(a) — 旋风分离器结构； (b) — 双锥堵头； (c) — 翼阀简图

含有催化剂颗粒的反应气体，由进气管沿切线方向进入旋风分离器内作旋转运动而产生离心力。催化剂颗粒在离心力作用下被抛向器壁，与器壁相撞后，借重力沉降到锥底，而气体

则由排气管排出。出来的气体还含有少量催化剂固体，可继续引入串联的第二个和第三个旋风分离器进一步加以分离。由二个或三个分离器串联在一起称为一组，第一个分离器称一级分离器，第二个称二级分离器，依此类推。一级分离器收集到的催化剂数量多，粒子直径也较大，二级分离器获得的催化剂量少，粒径也较小。为了加强分离效果，后面的分离器应该设计成具有较高的效率，以使小颗粒的催化剂也能完全被捕集。

旋风分离器分出的催化剂，依靠自身重力沿“料腿”(或称下降管)送回床层，出料口朝下；为了防止反应气体进入出料口向上流动造成短路，并阻碍催化剂降落使旋风分离器不能继续工作，必须在料口处设有密封装置。

第一级旋风分离器除尘量大，它的料腿应直通至反应器最底层，使回收下来的催化剂在床内进行大循环，以利于发挥这部分催化剂的作用。一级料腿用双锥形堵头密封，如图10-8(b)所示。适当调整堵头斜面与料腿管口的距离，使催化剂在料腿中堆集到一定高度时，能沿堵头斜面放出，而气流则因催化剂堆积了一定高度阻碍气体由此带出。也有在料腿中通入少量压缩空气以推动催化剂顺利返回床层。

第二级和第三级料腿下落的催化剂较少，料腿一般只伸到催化剂层的上部，其出口用翼阀密封。翼阀上装有活动挡板，当料腿中积存的催化剂重量超过翼阀对出料口的压力时，活动挡板便被打开，催化剂自动下落。料腿中催化剂卸完后，活动挡板又恢复原样，将料腿出口密封。翼阀的活动，在正常情况下是周期性的，时断时续，故又称断续阀，其结构表示在图10-8(c)中。

必须保持各级旋风分离器料腿出口的畅通。料腿堵塞将使旋风分离器的工作中断，造成催化剂的损失。为了及时了解料腿是否通畅，常在料腿的上、中、下各部分安装传递压力的接管，以便于随时检测料腿的工作情况。

### 三、丙烯氨氧化法的工艺条件

工艺条件主要包括：原料配比，反应温度，反应压力，接触时间及空塔线速等项。

#### 1. 原料配比

原料混合物由丙烯、氨、氧(空气)所组成。从丙烯氨氧化的反应式看出，原料气的理论分子比为丙烯：氨：氧 = 1 : 1 : 1.5，但在实际生产中，氨、氧的配比都不同程度地大于此值，有时还要配以一定量的水蒸气。

(1) 丙烯与氨的配比，氨是丙烯腈分子中氮的来源。氨比的控制直接影响到丙烯腈的收率和副产物丙烯醛和乙腈的生成量。当丙烯与氨的配比低于理论值 1 : 1 时，丙烯的氧化产物丙烯醛显著增多，丙烯腈收率下降，同时丙烯醛的存在会造成丙烯腈精制的困难，甚至影响成品的最终质量。氨比较高对反应本身无影响，丙烯腈产率也几乎无变化，但乙腈生成量却有所增长，同时由于未反应的氨加多，不仅使氨耗增大，还会增加中和氨时所需硫酸的用量。根据氨耗最低、丙烯腈收率最高、副产物生成量最少的要求，丙烯与氨的配比以控制在 1 : 1.0~1.1 左右较为适宜。

(2) 丙烯与氧的配比，氧配比的掌握首先要保证丙烯氨氧化反应所需的氧量，同时也要考虑到副反应及深度氧化反应，所用的氧量一般稍高于理论值。不过通常氧是从空气中取得，氧比过高时，则随空气带入的氮气也增多，使混合气中丙烯浓度下降，从而降低了生产能力。但是氧比太低，这不仅使丙烯转化率减低，而且还会引起催化剂活性下降。为了保持催化剂的活性，也要求尾气中含有 1.0~2.5% 的氧。根据实践经验，一般选用氧比为 2~2.4，折合成空气，即丙烯：空气 = 1 : 9.5~12。

(3) 水蒸气配比，从丙烯氨氧化反应本身来看，并不需要水蒸气，但受到某些催化剂性能的要求，有时需要加入一定量

的水蒸气。添加水蒸气不仅可以帮助反应产物从催化剂表面解吸出来，避免丙烯腈的深度氧化，提高丙烯的转化率和丙烯腈的收率，防止氮在催化剂上的氧化损失，而且由于水蒸气的稀释，降低了丙烯的分压，使反应比较缓和，温度易于控制。此外在反应温度下，催化剂可能积炭，加入水蒸气对催化剂可以起到一定的再生作用。丙烯、氮都是易燃易爆的气体，容易形成危险的混合物，加入水蒸气也有利于减小混合物的危险程度。但水蒸气的配入，会降低设备的生产能力和消耗动力，因之应当努力于改进催化剂的性能，以少加或不加水蒸气为好。

## 2. 反应温度

当反应温度低于350°C时，几乎不生成丙烯腈。温度升高时，丙烯转化率和丙烯腈收率都明显地增加，而副产物乙腈和氢氰酸的产率则有所下降，这说明较高的温度对丙烯腈的生成是有利的。反应温度对丙烯转化率、丙烯腈和副产物的单程产率以及催化剂生产能力都有影响，它们的关系表示在表10-3中。

表10-3 反应温度对丙烯转化率及合成产物单程产率的影响  
(固定条件：丙烯：氮：空气：水 = 1：1：21.4：7；接触时间4秒)

反应温度 °C	丙烯转化率 %	催化剂生产能力 克丙烯腈/升时	合成产品单程产率，%		
			丙烯腈	乙腈	氢氰酸
430	73.7	30.2	46.0	12.0	16.2
440	76.6	36.0	53.6	9.2	14.2
450	81.9	40.5	57.5	8.7	19.2
460	89.0	42.0	60.5	6.5	13.5

从表中可以看到，在430~460°C的温度内，升高温度有利于丙烯腈的生成。继续增高温度，合成产物容易引起深度氧化生成较多的CO<sub>2</sub>，甚至发生燃烧。同时长期在较高温度下反应，催化剂的使用寿命也将缩短。生产操作中，最适宜的温度是在470°C左右。

应该指出，最宜反应温度常随催化剂使用时间的延长而有所变动。催化剂使用初期活性较好，反应温度可以控制在460～470℃，经过一段时间使用后，活性逐渐变差，此时须适当提高温度至470～480℃较为有利。

### 3. 反应压力

丙烯的氨氧化反应是一个不可逆反应，并不需要加压操作。采用加压的方法虽可提高设备生产能力，但所得结果反不如常压反应。故生产中，只在系统中稍高的压力以克服设备和管线的阻力。

### 4. 接触时间

采用较长的接触时间，可以提高丙烯的转化率和丙烯腈的单程产率，而乙腈、氢氰酸、丙烯醛等副产物的产率则变化不大。但当丙烯转化率已达到较高数值时，再延长接触时间，不仅降低设备生产能力，还会使产物发生深度氧化，丙烯腈单程产率反而减少了。此外丙烯燃烧成CO<sub>2</sub>的反应较丙烯转化成丙烯腈的反应需要更多的氧，因此当深度氧化作用增大时，还容易造成催化剂缺氧而使活性下降。通常选取的接触时间是4～8秒。

### 5. 空塔线速

空塔线速是指原料混合气在反应条件下通过空床反应器的速度，用下式计算：

空塔线速 =

$$\frac{\text{反应条件下单位时间进入反应器的原料气体积(米}^3\text{/秒)}}{\text{反应器横截面积(米}^2\text{)}}$$

工业生产中采用较大线速能够增加反应器的生产能力，同时对传热也有利。但线速增加到一定限度后，丙烯转化率开始下降，丙烯腈单程产率也相应减低。此时按照反应器截面积计算的产率虽可能仍有所增加，但增加速度缓慢了。这是因为线速太大时，丙烯消耗量迅速增加，而且接触时间过短，反应很不完全，其结果必然使丙烯腈的产量提高不多甚至下降。线速

度过高的另一个不利的影响是有较多催化剂被吹出，增加了催化剂的损耗。通常空塔线速以控制在0.6~0.8米/秒内为宜。

#### 6. 原料规格的要求

丙烯氨氧化法合成丙烯腈的优点之一是原料易得、要求不高，但也不能忽视原料中某些杂质对合成的影响。通常使用的丙烯是炼厂气或石油裂解气中分离出来的丙烯-丙烷馏分，此中丙烷对氨氧化反应影响不大，但含有的丁烯及高级烯烃则对反应将产生不利的影响。正丁烯能生成甲基乙烯基酮，异丁烯能生成甲基丙烯腈，这些产物与丙烯腈沸点很接近，会给丙烯腈的提纯带来困难。乙烯和硫也会在反应中产生不易分离的杂质，硫还能使催化剂中毒。此外，丁烯比丙烯更易与氧反应，过多丁烯的存在不仅消耗掉大量不必要的氧，还可能导致系统缺氧而降低催化剂活性。一般的工业氨中常含有少量油分，如不将其除去，反应时容易引起爆炸。因此对丙烯和氨应有下列的要求。

丙烯：浓度 $>50\%$ （体），其中乙烯 $<0.5\%$ （体）；丁烯及高级烯烃 $<1\%$ ，硫 $<50\text{ppm}$ ；

氨：浓度 $>98\%$ （体），脱油后再使用。

### 四、工艺流程

丙烯氨氧化合成丙烯腈的工艺流程由反应部分、反应气的酸洗和吸收以及丙烯腈的精制等部分组成。其工艺流程如图10-9所示。

#### 1. 反应部分

来自丙烯蒸发器及氨蒸发器的丙烯及氨与过滤净化过的空气以1:1.1:10的分子比加以混合，并配入一定量的水蒸气。经换热器与反应气体换热后，从流化床底部通过气体分布板进入流化床反应器，在 $470^{\circ}\text{C}$ 及0.65公斤/厘米<sup>2</sup>表压的条件下，与催化剂接触发生反应（见图10-4）。

丙烯氨氧化时放出大量的热，利用安装在流化床反应段内



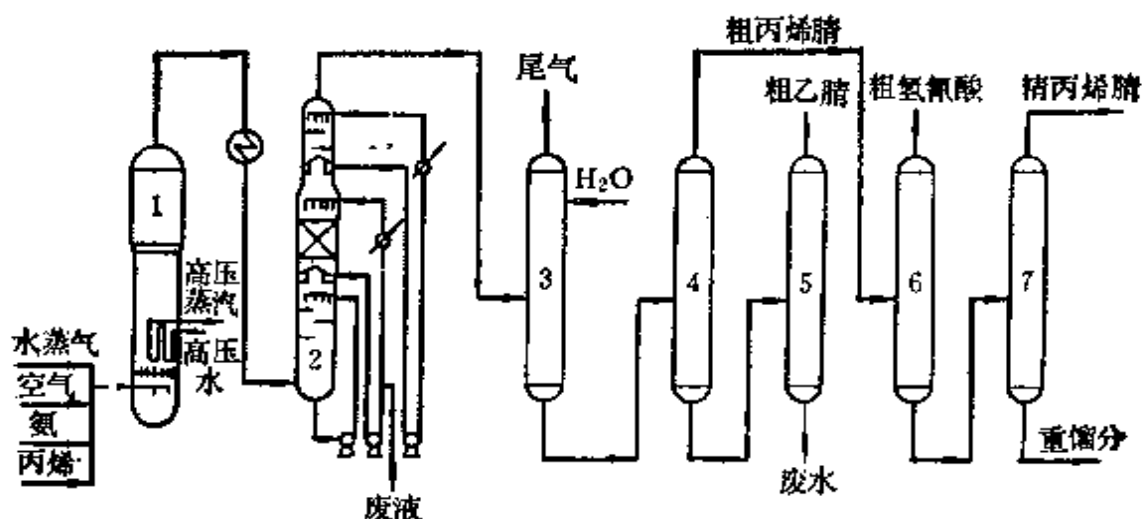


图10-9 丙烯氨氧化合成丙烯腈的工艺流程示意图

1—流化床反应器；2—酸洗塔(急冷塔)；3—吸收塔；4—丙烯腈萃取塔；5—乙腈解吸塔；6—脱氢氰酸塔；7—丙烯腈精馏塔

的U型冷却管通以30公斤/厘米<sup>2</sup>的高压水把热量带出。

夹带有催化剂的反应气体，通过装置在稀相段内高效的多级旋风分离器，分出的催化剂由料腿回到反应段循环使用。

从旋风分离器出来的反应气，在换热气中与高压水及原料气进行换热，冷却到250°C左右进入急冷塔(流程图中未表示)。由于反应气中有未作用的氨存在，在碱性条件下，氢氰酸会发生聚合，故反应气进急冷塔的温度不宜过低。

## 2. 反应气的酸洗和吸收

反应气体中除包含丙烯腈、乙腈、氢氰酸、二氧化碳等主要副产品外，还有少量未反应的丙烯、氨、氧和大量的氮。为了把丙烯腈等有机物质从气体中分离出来，最简单的办法是采用水吸收法，因为这些有机物在水中都有较大的溶解度。但在水吸收前必须先把氨除去，因为：(i)氨不仅能与丙烯腈作用生成 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ 等用处不大的加成物，造成丙烯腈的损失，还会引起氢氰酸的聚合，堵塞设备和管道，影响连续生产。(ii)氨易与二氧化碳反应生成碳酸氢铵。此物性不安定，遇热即分解为氨和二氧化

碳，而在冷凝器等冷却部位上又重新化合成碳酸氢铵，堵塞冷凝器及冷却管。(iii)在氨等碱性物质存在下，丙烯腈与氢氰酸能相互反应生成丁二腈，也使丙烯腈造成损失。

目前除氨的方法是借硫酸与氨作用生成硫酸铵。



这是化学吸收过程，吸收速度与硫酸浓度关系极大。不过硫酸浓度高，虽对酸洗效果有利，但在排污液中硫酸的消耗较大，同时过高的硫酸浓度也会在中和条件下促使丙烯腈发生水解而增加了丙烯腈的损失。硫酸浓度一般采用1.5~2.0%。

酸洗过程在酸洗塔中进行，吸收液从塔顶喷淋下来，与向上流动的反应气逆流接触。经过一次喷淋后的硫酸，在补加一部分浓硫酸和水后，继续循环使用。喷淋液中硫酸含量逐渐增多，应定期排放部分硫酸液，以免形成过饱和溶液析出结晶而堵塞管道。循环液中硫酸浓度一般不超过25%。

酸洗时大量稀酸液的喷淋，不仅洗掉反应气中的氨，同时反应气温度也急剧下降，故酸洗塔也常称为急冷塔。

急冷塔可分为三段：下段为喷淋段，气体与大量喷淋下来的稀酸液逆流接触，氨被酸吸收中和，吸收液不断补充硫酸维持其原有浓度，并定期排出一部分硫酸。中段是填料吸收段，经下段酸洗后的反应气通过填料层，与冷却过的稀酸液再次逆流接触，把气体中残剩的少量氨完全中和，气体进入上一段，上段设置几块筛板，气体与自上而下喷淋的水接触，进一步被冷却并除去含有的酸雾。反应气通过急冷塔后，除去了所有未反应的氨，并被冷却到40℃左右，进入吸收塔。

酸洗塔下段的稀酸液，因与反应气接触，含有一定量的氰化物，需要进行专门处理后，才可以排出外面。塔上段的喷淋水，因污染较少，可直接用作吸收塔的吸收液。

除去氨的反应气中，除含有丙烯腈、乙腈、氢氰酸等主副产物外，还含有丙烯、二氧化碳和大量的氮，可以用水作吸收剂，把不吸收气体从主副产物中分离出去，这一过程在吸收塔

中进行。由于吸收是一个放热过程，为了提高吸收效果，须将水先冷却到  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$  后使用。反应气中的有机物在吸收塔中被水所吸收，不吸收气体则从塔顶排出送往焚烧炉。含有 5 % 左右有机物的吸收液送去进一步精制。

### 3. 丙烯腈的精制

丙烯腈的精制是经过一系列精馏塔来实现的。

吸收液中丙烯腈的浓度很低，并且含有多种副产物，主要是乙腈、氢氰酸和丙烯醛等。精制的目的是把水及其它副产物与丙烯腈分离，以获得符合要求的丙烯腈成品。吸收液中各种化合物的物理性质列于下表：

表10-4 丙烯腈吸收液中各种化合物的物理性质

	丙烯腈	乙腈	氢氰酸	丙烯醛
外观	无色透明液体	无色透明液体	无色透明液体	无色透明液体
比重	0.8	0.78	0.69	0.84
毒性	剧毒	剧毒	剧毒	剧毒
水中溶解度	$20^{\circ}\text{C}$ 时35%	互溶	互溶	$20^{\circ}\text{C}$ 时20.8%
沸点, $^{\circ}\text{C}$	77.3	81.6	25.7	52.7
水共沸物重量组成	<div> <div>水 12%</div> <div>丙烯腈88%</div> </div>	<div> <div>水 16%</div> <div>乙腈84%</div> </div>	无共沸现象	<div> <div>水 2.6%</div> <div>丙烯醛97.4%</div> </div>
共沸点, $^{\circ}\text{C}$	71	76.5	—	52.3

表中看到，丙烯腈与乙腈的沸点非常接近，相差只有  $4.3^{\circ}\text{C}$ ，其相对挥发度在两者沸点间的平均值为1.15，若用普通的精馏塔把它们分离，需要100块以上的理论塔板，塔高约达100米，故一般都采用萃取蒸馏的方法来进行分离。

丙烯腈的萃取蒸馏常用水作溶剂。在大量水的存在下，丙烯腈与乙腈的相对挥发度将有较大的增加。例如当水的含量达70% (分子) 时，它们的相对挥发度为1.76；水的含量达80% (分子) 时，相对挥发度为1.8，这样丙烯腈与乙腈的分离只要25块理论塔板就够了。

丙烯腈能与水形成共沸物，共沸点为  $71^{\circ}\text{C}$ ，比纯丙烯腈的

沸点低，所以从萃取蒸馏塔顶蒸出的是丙烯腈与水的共沸物。

丙烯腈精制中的另一个问题是除去氢氰酸和丙烯醛。按它们的沸点差来说，分离出氢氰酸和丙烯醛是不困难的。但在液相中醛酮类物质容易和氢氰酸反应生成高沸点的氰醇，例如丙烯醛与氢氰酸反应能生成沸点达 $290^{\circ}\text{C}$ 的丙烯氰醇。但是生成物热稳定性很差，受热时又可分解成丙烯醛和氢氰酸，这就会影响分离效果，降低最终产品的质量。克服这个问题的办法是在氰醇中加入微量的磷酸或草酸，借以提高它的稳定性，使其始终保持氰醇的状态，以高沸物的形式随水从釜液排走，这样从塔顶出来的馏出物就只是丙烯腈与水的共沸物，而不会含有丙烯醛了（一般丙烯醛含量比氢氰酸少，因此当两者发生反应后，仍残留一部分游离氢氰酸，随丙烯腈一同蒸出，故丙烯腈共沸物中常含有 $3\sim 5\%$ 的氢氰酸）。

由吸收塔底得到的吸收液，经换热后进萃取塔，顶部用 $40^{\circ}\text{C}$ 的水喷淋，丙烯腈共沸物和氢氰酸从塔顶馏出，冷凝后在油水分离器中分层，水层用泵送回萃取塔，上面丙烯腈层部分作回流，其余进脱氢氰酸塔。脱除氢氰酸后的粗丙烯腈送往成品精馏塔进行精制。

从脱氢氰酸塔顶部出来的粗氢氰酸，在氢氰酸精馏塔中精制。由塔上部引出气相氢氰酸，经冷凝后得到 $99.5\%$ 纯度的成品。塔釜液为含有少量氢氰酸及丙烯腈的水溶液，返回急冷塔作急冷液。

萃取塔釜液是基本上不含丙烯腈的稀乙腈水溶液，可送往乙腈解吸塔，把水中吸收的乙腈全部解吸出来，得到 $20\%$ 左右的乙腈水溶液，再经进一步精制以得成品。

乙腈与水互溶，不能用共沸蒸馏方法脱去乙腈中所含的水分。精制的办法之一是在得到的共沸物中加入浓烧碱或用氯化钙吸收掉乙腈中大量的水。还含有 $3\%$ 左右水的乙腈，可再送入乙腈精馏塔进一步除去残余的水分。这种方法能够得到含量大于 $99\%$ 的乙腈。

在丙烯腈的精制操作中，必须注意防止氢氰酸和丙烯腈的聚合。氢氰酸的化学性质很活泼，非常容易聚合，特别是在一些氢氰酸浓度较高的管路死角和塔的上端部，更容易产生聚合物而造成堵塞。为了防止聚合，可以在回流中加入1：1000的阻聚剂，如对苯二酚等，并使冷凝器具有一定斜度，以避免产生死角。但仍在研究彻底解决的办法。

丙烯腈在受热情况下也容易发生聚合，需要在回流中添加1：1000的阻聚剂。适用于丙烯腈的阻聚剂有对-苯二酚、氯化亚铜及胺类等。

## 五、丙烯腈生产的三废处理和安全防护

丙烯腈生产中产生的废气、废水、废渣都含有氢氰酸、丙烯腈、乙腈等剧毒物质，吸入其蒸气或与皮肤接触都会引起中毒。它们在人体内析出氰基，破坏了红血球为机体细胞输送氧气的功能。

丙烯腈生产中的含氰废气，主要来自吸收塔尾气和丙烯腈精制以及氢氰酸、乙腈回收系统各塔的不凝气体中。对于这些含氰废气，多采用在焚烧炉内焚烧的办法。含氰废气经喷嘴喷入，用空气和水蒸气雾化后，在温度高达900~1000°C的焚烧炉中被分解为二氧化碳、氮、水等气体，然后排放到高空。

生产中的含氰废渣来自酸洗塔和丙烯腈精馏塔釜液。当除去所含微粒后，也送往焚烧炉进行焚烧处理。

丙烯腈的合成过程中，需用大量的水作吸收剂和萃取剂，因此必须重视含氰污水的处理。工业上首先是尽量使水循环使用，将含氰污水量减至最少程度。对于含氰污水的处理有空气吹脱法、化学法及生化法等。

空气吹脱法是先把含氰污水通过加热器加热，然后用空气在塔内逆流吹扫，使含有的氰化物随空气从塔顶吹出，经高烟囱排空。空气吹脱法虽简便易行，但氰化物并没有被分解，不是一种根本消除的方法。

化学法是利用化学试剂与氰化物反应，使其转变为无害物质，常用的化学试剂有硫酸亚铁、硫代硫酸钠、多硫化物、次氯酸盐、高锰酸钾、臭氧等。它们与剧毒的氰化物作用，生成无毒的铁氰化物、硫氰化物或氧化分解成二氧化碳、氨、水、氮等。用化学法处理含氰污水效果好，解毒彻底，但需耗用大量的化学药品。

生化法是利用筛选培育的特殊菌种，包括：细菌、霉菌、放线菌、酵母菌、原生物等，通过这些微生物的生命活动，在空气参与下，将氰化物氧化分解为无毒物质，使含氰污水得到净化。

生化法处理含氰污水的一般过程是将含氰污水在调整槽中调整酸碱度，使pH值控制在8左右，添加一定量的活性污泥营养源后，进入曝气池。在曝气池中，借鼓风机鼓入的空气使污水与活性污泥充分混和，并促进有机物的氧化和微生物的增殖。再将混合液流入沉淀槽，在这里污泥逐渐沉降与处理水分离，借耙子把污泥集中在槽中心，用泵送回曝气池循环使用。处理过的水，经分析合格后排到外面或循环使用。

为使含氰污水的处理更为简便而有效，往往采用物理——化学——生化多级处理的办法。如先使含氰污水浓缩8~10倍；浓缩液进焚烧炉用6~7公斤/厘米<sup>2</sup>的水蒸气雾化后进行焚烧；清液用苛性钠加以调整，使pH值约为10，升温至200℃左右，促使氢氰酸聚合成高聚物而被除去，然后再进曝气池，用活性污泥进行生化处理。

在整个丙烯腈的生产过程中，也应该特别重视设备的密封问题。例如输送各种物料的泵，都应采用“屏蔽泵”以防泄漏。屏蔽泵又称无填料泵，泵的叶轮与电机的转子联为一体，并在同一个密封壳体内，不需采用填料函或机械密封结构；电机的转子和定子（有的只是定子）用薄壁圆筒与介质隔离，这就根本上消除了毒气的外漏。

对于有较高和中等浓度的操作岗位应设有警报器，当空气

中有害物质的含量超过容许浓度时就发出信号。各种有害物质的容许浓度如表10-5所示。另外，在条件允许的情况下，应尽可能采用遥控操作，以减少操作人员在现场的停留时间。

表10-5 丙烯腈工厂中各种有害物质的容许浓度

有害物质名称	在空气中, ppm	在地面水中, 毫克/升
丙烯腈	20	2.0
氢氰酸	10	0.1
乙腈	40	5.0
丙烯醛	20	—

## 六、丙烯腈的性质和用途

丙烯腈在室温及常压下是具有特殊刺激性气味的无色透明液体，沸点77.3°C，凝固点-83.6°C，闪点0°C，比重( $d_{4}^{20}$ ) 0.8060，粘度(厘泊，25°C) 0.34，折光率1.3884，在空气中的爆炸极限为3.05~17.0%(体)。

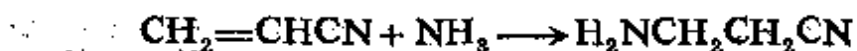
丙烯腈能与丙酮、苯、甲苯、甲醇、乙醇、乙醚、四氯化碳、乙酸、乙酯、石油醚等许多有机溶剂以任何比例相混和，稍溶于水并能与水、苯、异丙醇和四氯化碳形成共沸物。丙烯腈在不同温度下与水的互溶度列于表10-6，

表10-6 丙烯腈与水的互溶度

温度 °C	水在丙烯腈中的溶解度 % 重	丙烯腈在水中的溶解度 % 重
0	2.1	7.20
20	3.1	7.35
40	4.8	7.90
60	7.6	9.10
70	9.0	10.00

丙烯腈分子中含有一个与氰基共轭的碳-碳双键，因此具有很大的化学活性，除了这两个官能团的一般反应外，还能与

含有活泼氢原子的许多化合物反应。例如，与 $\text{NH}_3$ 作用则转变成氨基丙腈。将得到的产物在氨水溶液中进一步水解可生成 $\beta$ -氨基丙酸，这是合成泛酸(Pantothenic acid)的一种重要中间体。



氨基丙腈

丙烯腈最重要的用途是生产各类聚合物。在少量过氧化物或光的引发下，丙烯腈能迅速发生聚合，生成的聚丙烯腈可以抽成丝，商品名称叫“腈纶”，它比其它的合成纤维更接近于羊毛，保暖性和弹性都很好。腈纶进一步加工可纺成毛线及其它纺织品，具有轻盈、耐磨、保温的特点，深受人们的喜爱。

丙烯腈与丁二烯及苯乙烯三元共聚得到的热塑性塑料总称为ABS塑料(ABS是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种单体英文名称第一字母的缩写)。这是一类耐冲击强度高，兼有较好的抗张强度、刚性、硬度、耐化学药品性、耐低温性及优良电性能的重要工程塑料，近年来发展很快，丙烯腈用量仅次于合成纤维的产品。它多用作板材、管道、仪表外壳及设备另件等，主要的应用领域为汽车工业、机械、电气及建筑部门。

丙烯腈与丁二烯共聚可得到具有耐油性能特别优良的丁腈橡胶，这是天然橡胶所无法比拟的。丁腈橡胶除耐油性及耐溶剂性外，其它如耐磨损性、耐热性、耐臭氧性及耐化学性能也都比天然橡胶优越。丁腈橡胶的主要用途是制造成型物品，如盘根、油封、垫圈以及耐油胶管、耐油胶鞋等。飞机上用的贮油箱也多用丁腈橡胶制成。

丙烯腈也用于丙烯酸、丙烯酰胺和丁二腈等的合成，而最有发展前途的应用是丙烯腈借电解加氢的偶联来制取己二腈，为尼龙66的合成开辟了新的途径，也进一步扩大了丙烯腈的用途。

## 七、丙烯腈生产工艺的改进

丙烯腈的生产工艺改进，首先是在提高催化剂的效率方面



做了大量的研究工作[21~24]。一些研究结果表明，应用铈-铈氧化物作催化剂可使丙烯腈的产率从65%提高到80%以上，而且生成乙腈副产物少，几乎减少了80%。但是含有铈元素的催化剂，有使产品带有放射性的危险，同时还有污染三废的问题，自以避免使用为宜。有一种不含铈的新型高效催化剂，其组成为： $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，18%； $\text{ClO}_2$ ，1.45%； $\text{MoO}_3$ ，14.8%； $\text{SiO}_2$ ，65.8%。使用这种催化剂的工艺条件及其催化效率为：反应温度430°C；接触时间2.5秒；转化率95.6%；选择性85%；丙烯腈单程产率81.8%。还有一种称为“ $\text{C}_{41}$ ”型催化剂，也不含铈，工业化生产的反应条件为：温度400~500°C；压力0.5~2大气压（表压）；接触时间2~10秒；丙烯腈单程产率也达80%以上。对所用的载体，文献上认为它对提高丙烯腈的产率也是很有影响的。

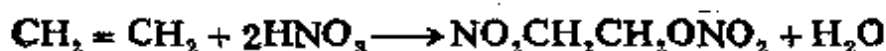
在简化丙烯氨氧化法的工艺流程方面，也做了一些研究工作[25]。如在丙烯腈精制方面，有的工艺流程只用了三个塔，即萃取塔、脱氢氰酸塔和丙烯腈精馏塔。这种简化流程只生产丙烯腈和氢氰酸而不出乙腈，其具体办法是将萃取塔的釜液直接送到空气饱和塔，用空气将乙腈及其它少量产物吹出，再与丙烯和氨混合重新进入反应器，使乙腈在整个流程中循环。

我国现用的丙烯腈生产过程，也有许多独到之处，如象流化床反应器不用高级合金钢材，丙烯腈精制流程比较简单，而且操作稳定，容易控制，丙烯腈产品的质量，也能达到优良的品级，但某些消耗指标还不够先进。

## § 4 烯烃与氮化合物的其它反应

烯烃与氮化合物的其它反应，在有机合成中也有其一定的意义。

烯烃与发烟硝酸反应能生成硝酸硝基烷基酯。例如硝酸与乙烯作用时，则生成硝酸硝基乙酯：



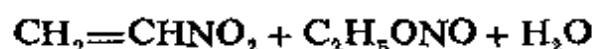
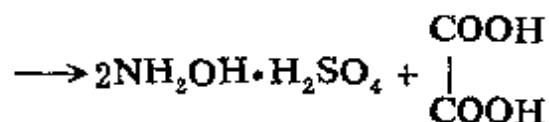
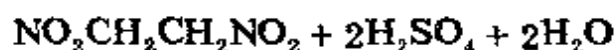
### 硝酸硝基乙酯

四氧化氮对烯烃直接加成的主要产物为二硝基烷烃。反应在0℃左右及过量四氧化氮的液相中进行。四氧化氮可以单独使用，也可以与适当的溶剂混合使用。

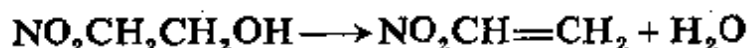
四氧化氮的加成总是沿着两个方向进行，即产生二硝酸烷烃和亚硝酸硝基烷基酯。其中亚硝酸酯是不能分离出来的，它或者是被过量的四氧化氮氧化成相应的硝酸酯，或者是在分离过程中被水解成硝基醇。

由上述方法能够分离出三种主要产物，即二硝基烷烃，硝酸硝基烷基酯及硝基醇，以烯烃为基准的总产率可达75~80%。关于四氧化氮与乙烯、丙烯、丁烯及某些高级烯烃的反应，在文献中都曾有所报导[26]。

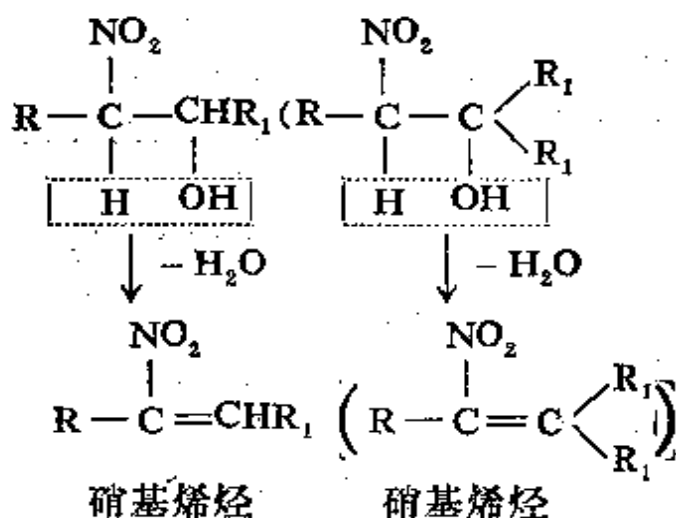
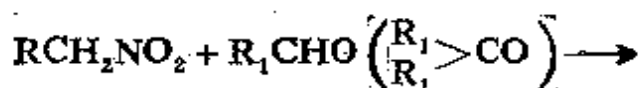
二硝基乙烷是一种熔点40℃的固体。酸性水解时，能产生两分子的羟胺。与醇快速共蒸馏并快速冷却时，则生成一分子硝基乙烯及一分子亚硝酸乙酯。



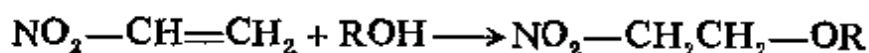
硝基乙烯也可由2-硝基乙醇的脱水或从脂酸的硝基乙酯中消除一个酸分子而制成。



其它的硝基烯烃也能用同样的方法制得，高级烯烃的硝基衍生物还可以借助于硝基烷烃与醛或酮的缩合反应来制取。

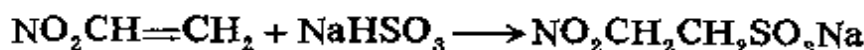


硝基乙烯是一种无色液体，沸点98°C，化学性质活泼，所含的双键具有高度的加成性能；与醇类作用时，能生成2-硝基乙基醚：



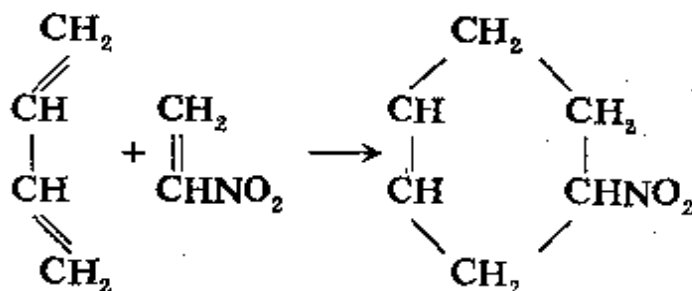
2-硝基乙基醚

与亚硫酸盐或亚硫酸氢盐作用，则生成硝基乙基磺酸酯：



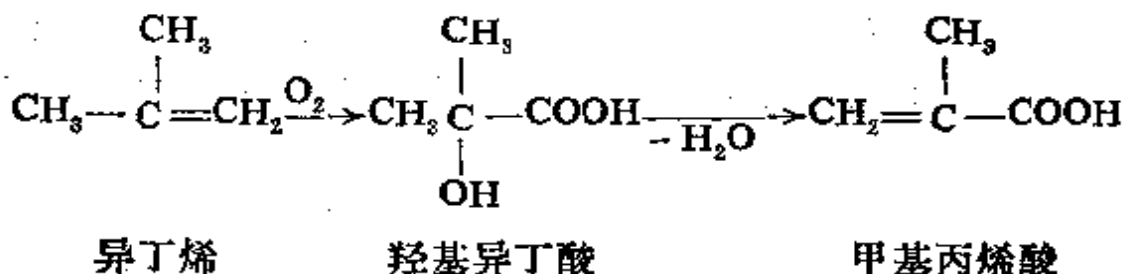
硝基乙基磺酸钠

它也能借助于迪尔斯-奥尔德(Diels-Alder)反应很容易地与1,3-二烯烃发生加成：



在痕量碱性物质存在下，硝基乙烯非常容易形成高聚物。这种聚合物也可以由硝基乙烯的中间体例如二硝基乙烷或硝酸硝基乙酯等为原料制成。所有在双键碳原子上直接结合着硝基的高级硝基烯烃，也都有类似的反应。

近几年已经实现工业生产的一种方法是异丁烯，先用硝酸及二氧化氮的混合物氧化成羟基异丁酸，然后脱水得到甲基丙烯酸的合成过程。这个方法的经济指标与丙酮氰醇法制甲基丙烯酸的指标大致相等。

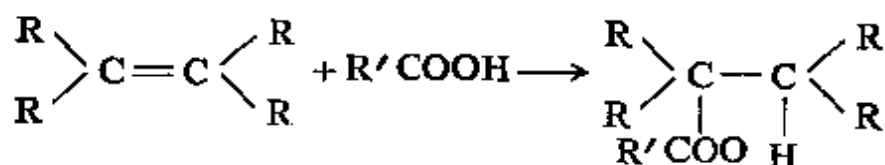


## § 5 烯烃与酸类及酸类衍生物的反应

另外一系列的烯烃加成是与二氧化碳、有机酸、酸酐及酰氯等的反应

在高压、中温及酸性催化剂的存在下，乙烯能与二氧化碳作用制得丙烯酸，但产率不高。

烯烃与有机酸作用，则发生直接加成而形成酯类：



各种烯烃对酸的作用速度符合一般的规律，即低级烯烃的反应性能比高级烯烃的小。乙烯对酸的反应相当困难，但它是唯一能生成直链酯的烯烃。丙烯及高级正烯烃比较活泼，异丁烯及叔烯烃类则很容易与酸加成。硫酸、三氟化硼或氟化氢可用作本反应的催化剂。

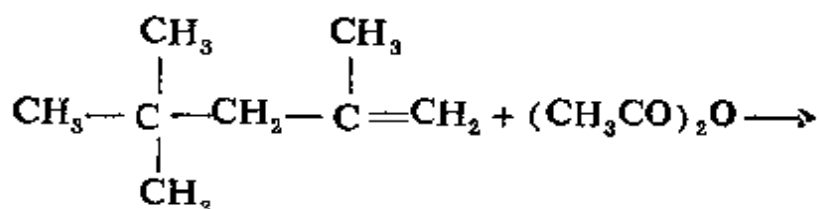
烯烃与醋酸的加成是一个最引人注意的反应，它是在稍高温及催化剂存在下进行的，对于低级的烯烃还应该加压操作。丙烯与醋酸的反应几乎完全产生醋酸异丙酯。醋酸对异丁烯的加成要比正丁烯容易得多，但由于得到的叔酯类，非常容易水解，因此价值不大。

人们曾经认为，这种醋酸酯的生产方法的产率不高，所用硫酸催化剂的数量又较多，约需反应物料量的10~20%，是不能与标准的酯化过程相比拟的。但是印度的科学工作者曾用这种方法获得相当满意的结果，在他们以乙烯及醋酸为原料的试验中，乙烯与醋酸的分子比为3.9：1，反应在150°C、77大气压及硫酸催化剂的作用下进行，可使87%的醋酸转变成酯〔27〕。

在这个领域中，孟山都(Monsanto)化学公司曾对C<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>的烯烃进行了一系列的研究〔28〕。他们发现比较有效的催化剂为三氟化硼或是象过氯酸这样的强质子酸。这项研究工作的主要目的是企图发展一种生产乙烯类树脂增塑剂的方法，所以多采用邻苯二甲酸的烷基酸性酯作为羧酸的基料。

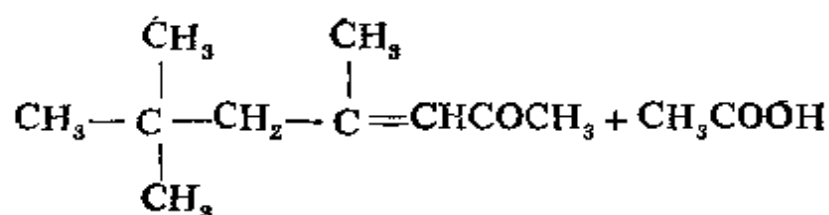
酰氯在氯化铝催化剂的存在下，加入溶于二硫化碳惰性溶剂的烯烃中(对于比较活泼的烯烃，也可用氯化锌催化剂)，能够得到不稳定的氯代酮，它们很容易失去氯化氢而形成不饱和酮。不饱和酮的化学性质很活泼，能与许多试剂起作用，是一类很重要的合成中间体。

酸酐加入支链烯烃中能直接得到不饱和酮。例如2,4,4-三甲基戊烯-(1)在45°C及氯化锌存在下与乙酐反应时，可生成中等产率的4,6,6-三甲基庚烯-3-酮-(2)，当所用乙酐过量时，也生成少量的二酮类。

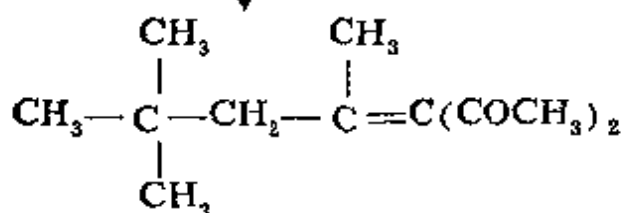
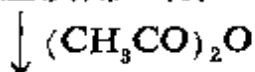


2,4,4-三甲基戊烯-(1)

乙酐



4, 6, 6-三甲基庚烯-3酮-(2)



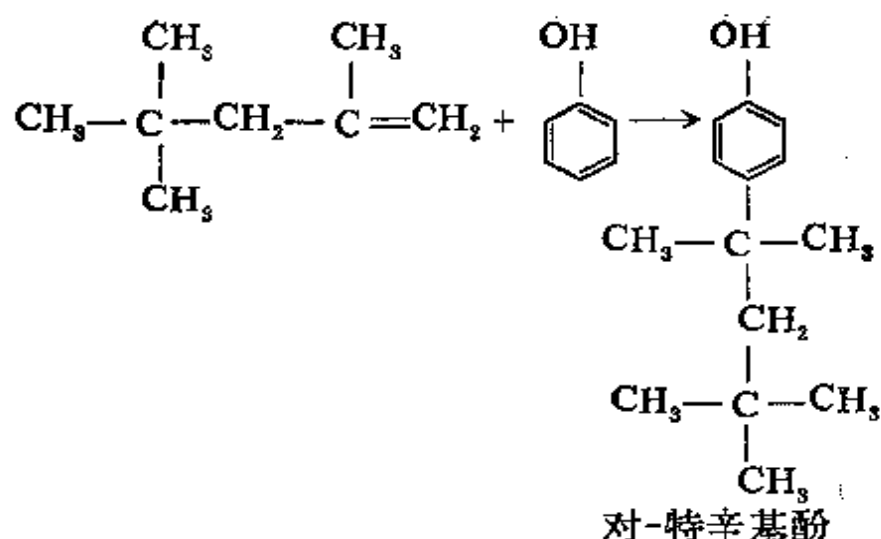
不饱和二酮

(1, 1-二乙酰基2, 4, 4-三甲基戊烯-(1))

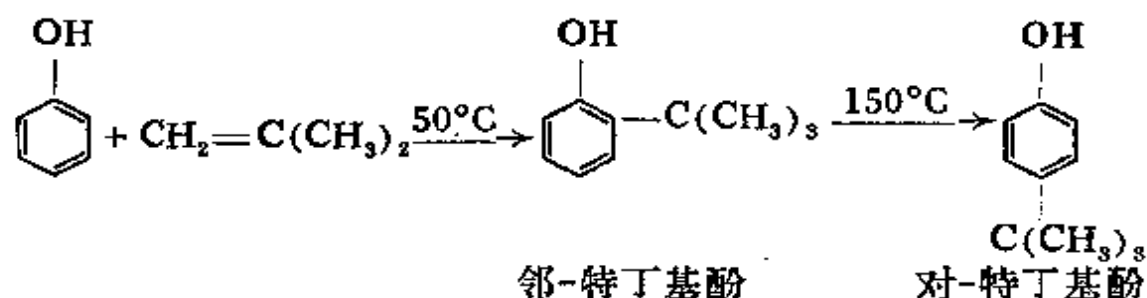
## § 6 烯烃与芳族化合物的反应

烯烃能与芳烃作用形成烷基芳烃，其中以酚类苯环上的烷基化反应比较容易，并已实现工业化生产。反应是在无机酸、无水金属氯化物、三氟化硼及类似化合物的存在下进行的。在烷基化过程中，如果羟基的对位未被取代的话，一般多是进入对位处，但也不是绝对的。

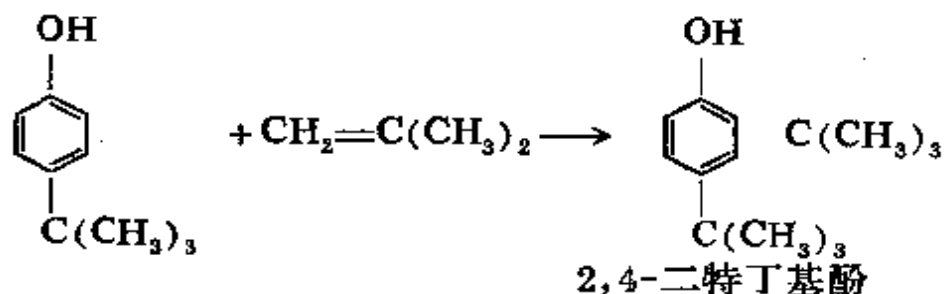
工业上用这种方法制取的重要烷基酚，大部分是由异丁烯、甲基乙基乙烯及二异丁烯衍生出来的。当这些烯烃与苯酚或甲基取代酚缩合时，都能很容易生成各种烷基酚。例如，特丁基苯酚就是在硫酸存在下由苯酚与异丁烯的作用制得的。它们也可在高温下由苯酚与二异丁烯或是苯酚与叔丁醇或特丁基氯的相互作用而生成。在较缓和的温度下，苯酚与二异丁烯反应则生成对-1, 1, 3, 3-四甲基丁基酚(也称对-特辛基酚)：



当二异丁烯在120°C及微量H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>存在下与过量苯酚反应时，特辛基酚的产率可以高达90%以上。但温度高于140°C时，则主要生成特丁基酚，此时二异丁烯分子将分裂成两个异丁烯分子。在较低温度例如50°C时，特烯烃能产生相当数量的邻位取代酚。而当升温至150°C，并有痕量H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>存在下，则又重排形成相应的对位物。



二取代特烷基酚可由一取代酚及另一个特烯烃分子在上述条件下相互反应而生成：



对-特戊基酚由苯酚及异戊烯制成。异戊烯是氯戊烷在50°C与硫酸反应制取工业戊醇时的一种副产物。正戊烯在同样条件

下不能发生反应，只有在100°C以上的温度及10大气压下，才能与酚生成仲戊基酚及二仲戊基酚。

对-特丁基酚及对-特戊基酚是生产油溶性酚醛树脂及杀菌剂的中间体。特辛基酚本身就是一种杀菌剂，二戊基酚则是一种土壤熏蒸剂。特丁基二甲酚类，例如2,4-二甲基-6-特丁基酚可用作汽油的防凝胶剂及抗氧化剂。

由苯酚、甲酚或 $\beta$ -萘酚及各种中等链长的烯烃相互作用制成的烷基酚，与氧化乙烯进一步结合，可以得到一系列的合成洗涤剂。合成的方法是将等分子比的酚和烯烃在50°C及三氟化硼的存在下进行反应，得到的产物在80°C时用水洗涤后，加热至130°C以除去未转化的反应剂；最后进行干燥以得成品，产率可达89%。有些工厂也有采用氯化锌及活性白土作催化剂的，在170°C下反应24小时。其它可用的催化剂还有硫酸、氯化铝、氢氟酸、硼酸-草酸混合物及离子交换树脂等。当用弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)类的催化剂时，烷基化过程一般应在较缓和的条件下进行。烷基酚类洗涤剂在七十年代初期发展很快，但由于它的微生物降解性能较差，近年来已逐渐被高级醇为基料的洗涤剂所取代。

苯与烯烃的烷基化反应，在工业上具有极其重要的意义。乙苯是苯与乙烯的烷基化反应产物，由此生成的苯乙烯，大量用于聚苯乙烯、ABS工程塑料及丁苯橡胶的生产。苯与丙烯生成的异丙苯，是目前生产苯酚及丙酮的重要中间体。由苯及 $C_{10}\sim C_{14}$ 高级烯烃缩合生成的长链烷基苯，主要用于洗涤剂的合成，每年需用量也很多。其它如苯的多烷基衍生物，在化学工业中也都是重要的合成原料。关于上述各种烷基化合物的生产过程，将在芳烃一章中详细讨论。

### 参 考 文 献

- [1] Chem. Eng. News, April 26, 1965, p. 48.
- [2] Hydrocarbon processing, 54(6), 83(1975).



- [ 3 ] *ibid*, 55( 4 ), 129(1976).
- [ 4 ] *ibid*, 56(11), 63(1977).
- [ 5 ] *ibid*, 57( 6 ), 156~162(1978).
- [ 6 ] *ibid*, 55( 9 ), 247~249.
- [ ? ] *The oil and gas J.*, Sept.13, 1976, p.p.92~94.
- [ 8 ] *Chemie Ingenieur Technik*, 17, 974~980(1969).
- [ 9 ] *Hyd.proc.* 56(11), 135(1977).
- [10] 1977 *Petrochem. Handbook*, *Hyd. proc*, 56(11), 163(1977).
- [11] *Hyd proc.* 54(11), 148(1975).
- [12] *The oil and gas J.*, *International*, 10, No. 5, 90~94(1970).
- [13] U.S.P. 3,239,871, Ger. p.1,212,953.
- [14] U.S.P. 3,127,451.
- [15] *Hyd.proc.* 54( 6 ), 83~91(1975).
- [16] J. Falbe and E. G. Hancock, 'Propylene and its Industrial Derivatives,' Chapter 9, Halsted prese, New york (1973).
- [17] *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4550(1950).
- [18] *Brennstoff Chem.* ( 5 ), 129; ( 7 )209(1965).
- [19] *Hyd.proc.* 57( 6 ), 149(1978).
- [20] D. J. Hucknall, 'Seleective Oxidation of Hydrocarbon', Academic Press Inc. New york 1974 p.p. 55~69.
- [21] *Hyd.proc.* 56( 5 ), 169~172(1977).
- [22] 1977 *Petrochem. Handbook*, *Hyd. proc.* 56(11), 125(1977).
- [23] *The oil and gas J.*, June 6, 1977 p.p.171~172.
- [24] *Chem. Eng.* March 29, 1976, p.64.
- [25] Dumas and Bulani, 'Oxidation of Petro chemicals,

Chemistry and Technology' John Wiley & Sons,  
New York, 1974, p.p.140~161.

[26] J. chem. Soc. 1946, p. p. 1093~1096; Quaterly  
Review of the Chem. Soc. 1947, 1, 358; B. P. 572949,  
575604, 575618.

[27] Chemische Ind., Sept. 1964, p. 580.

[28] Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. and Devt) June 1963,  
p. 133.

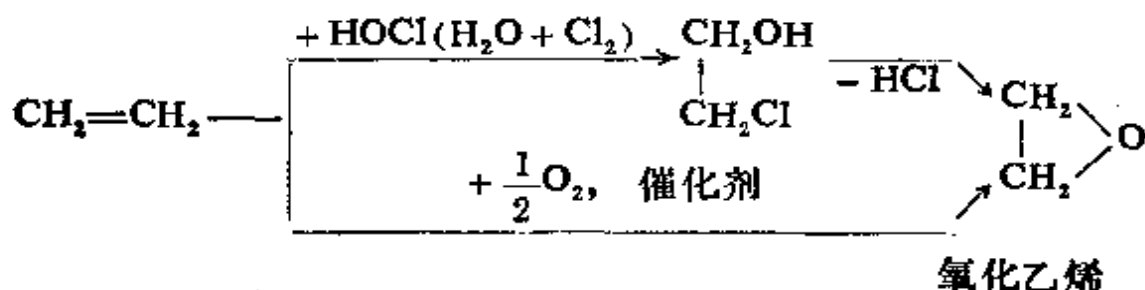
# 第十一章 氧化烯烃

## § 1 氧化乙烯(也称环氧乙烷, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ )

### 一、概 述

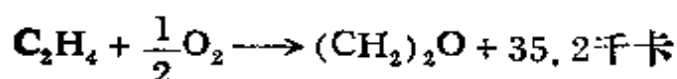
氧化烯烃中最重要的一种化合物是氧化乙烯。它具有多方面的反应性能和价廉易得。氧化乙烯在常温下是气体, 沸点  $11^\circ\text{C}$ , 易于液化, 能以任意比例与水及大多数有机溶剂相混和, 性易燃, 可与空气形成爆炸混合物, 爆炸范围为  $3 \sim 80\%$  (体)。氧化乙烯有毒, 在空气中的容许浓度为  $50\text{ppm}$ 。可用作杀虫剂, 而由于它的易挥发性, 也用于食品的消毒, 常与 9 倍体积的二氧化碳混合, 使其形成不爆炸混合物, 然后加以应用。

氧化乙烯可由乙烯通过氯乙醇或直接催化氧化的方法制成:



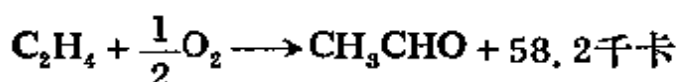
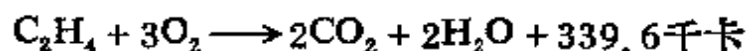
乙烯直接氧化法是工业生产氧化乙烯的主要方法, 氯乙醇法的缺点是要消耗大量的氯和碱, 造成环境污染, 对设备的腐蚀也比较严重, 同时在生产过程中还会生成大量的氯化钙废液, 因而已逐渐被淘汰。

直接氧化法以乙烯及空气 (或氧) 为原料, 通过银催化剂直接进行气相氧化制成氧化乙烯, 其反应式如下:



### 氧化乙烯

主要的副反应为:



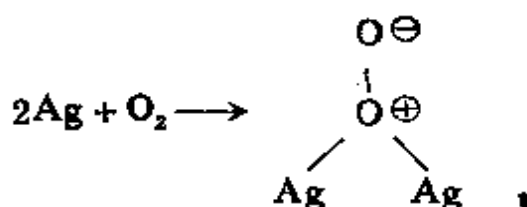
### 乙醛

反应成败的关键是催化剂。工业生产中所采用的催化剂，多以银为基础。在反应气中连续加入微量的二氯乙烷或四乙铅的蒸气，能够防止完全燃烧反应（即生成  $\text{CO}_2$  的反应）的发生〔1〕。

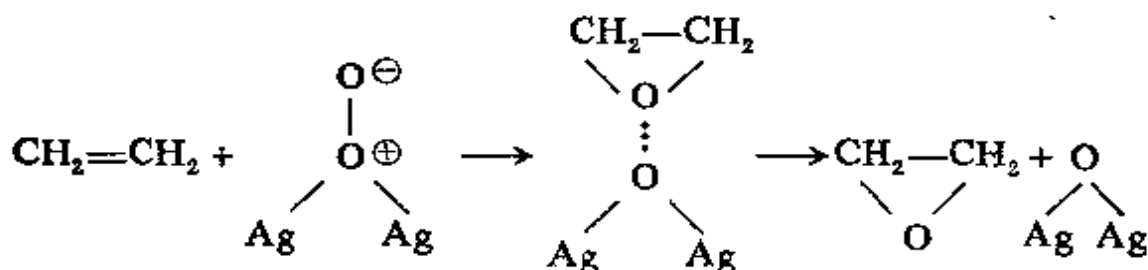
催化剂中金属银的含量，一般在10~30%左右。载体大多采用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  等惰性耐火材料。为了改善银催化剂的性能，增加对毒物的抵抗能力，提高催化活性及选择性，常在其中添加一些碱金属或碱土金属，如钾、铷、铯、钙、钡等作助催化剂〔2〕。

催化剂的反应机理如下:

首先，氧分子吸附在银的表面上

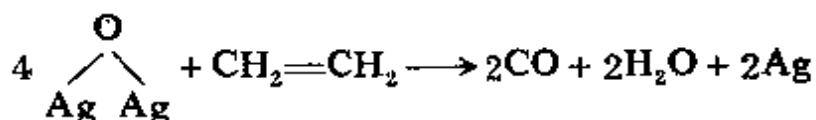


然后，气相中的乙烯撞在被吸附的氧分子上而发生反应



生成的氧化乙烯分子离开表面，进入气相中。这时留在银表面上的残余氧原子已不能再起催化作用，须把四个这种残余

的氧原子，与一个乙烯分子起反应，才能使银恢复原有的表面活性。



上述的反应机理说明，每生成四个氧化乙烯，就要有一个乙烯分子与残留在银表面上的氧原子反应而被消耗掉，即五个乙烯分子中，有一个用于催化剂的再生，所以反应不可能高于4/5即80%。

在银催化剂的表面上还有一些不正常的活化中心，它不能按上述方式进行，导致乙烯发生副反应，使催化剂的选择性下降。为此，可在原料气中加入微量二氯乙烷抑制剂。它能离解出氯原子，使其优先覆盖在不正常的活化中心上，以防止发生副反应。

温度对反应效果也很重要。温度太高会使乙烯完全燃烧，并使催化剂失活；降低温度可提高催化剂的选择性，但温度太低又会使反应停止进行。反应温度一般控制在200~300°C之间，并依所用氧化剂的不同而稍有差别。当用空气作氧化剂时，反应温度的为260~290°C；若改用氧气为氧化剂，则反应温度保持在230°C左右就可以了。

压力对反应影响不大，但通常多在10~30大气压下进行操作。加压操作有利于热的移除，同时也简化产物的分离问题。

乙烯的氧化是一个强烈的放热反应，为了保证有效地引出热量，防止催化剂的过热和烧结，应该采用传热条件较好的反应器。对于气固相的反应来说，常用的反应器有两种，即固定床反应器和流化床反应器。虽然流化床的传热效果较好，但考虑到本反应所用的催化剂是贵重的金属银，流化床的催化剂磨损大，因而多数选用固定床。为了增加其传热表面积，可采用由大量小口径（25毫米）列管构成的设备来保证热量的导出。在列管内装填银催化剂，管间循环温度稍低的载热体，使反应温

度保持恒定。常用的载热体有联苯-二苯醚混合液或 50~60 公斤/厘米<sup>2</sup> 的高压水。

## 二、直接氧化法的工艺流程

乙烯的氧化过程可用空气或氧气作氧化剂。用空气进行氧化时，需用两个反应器，才能使乙烯获得最大的利用率。用氧气进行氧化则反应可一步完成，就只需要一个反应器〔8〕。图11-1表示空气氧化法的工艺流程。

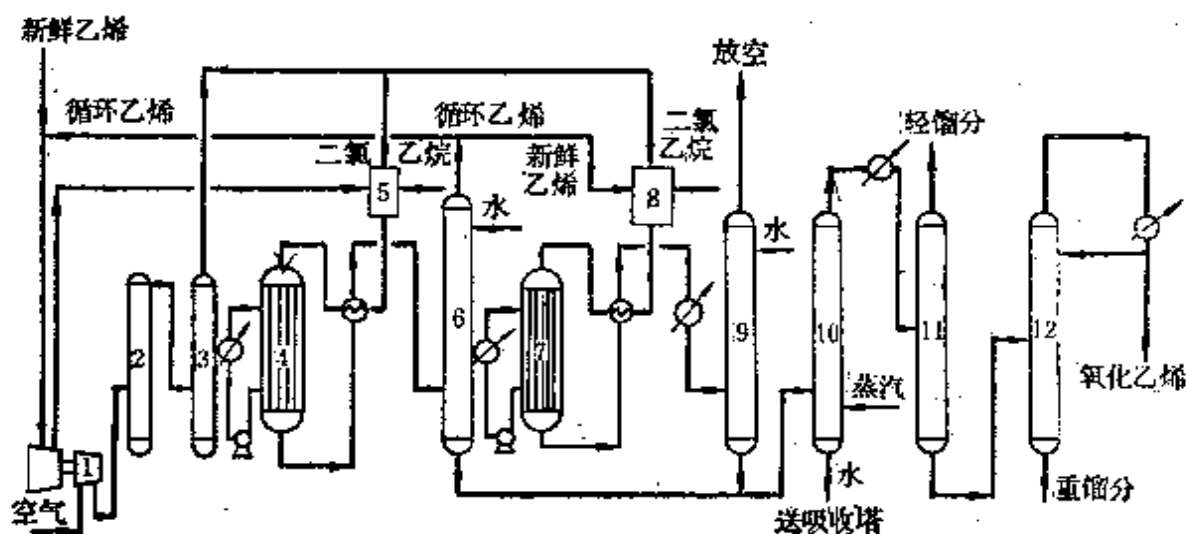


图11-1 乙烯直接氧化制氧化乙烯的工艺流程

1—压缩机；2—碱洗塔；3—水洗塔；4—第一反应器；5—第一混合器；6—第一吸收塔；7—第二反应器；8—第二混合器；9—第二吸收塔；10—汽提塔；11—脱轻馏分塔；12—成品精馏塔

空气自高空吸入，经压缩机加压，再经碱洗塔及水洗塔进行净化，除去氯、硫等杂质，防止银催化剂中毒，然后以一定流量进入混合器。

纯度大于98%的新鲜乙烯与来自第一吸收塔的循环乙烯混合，送至压缩机加压后，进入第一混合器，使空气、乙烯与微量二氯乙烷（约1~2 ppm）充分混合，并控制乙烯的浓度为3~3.5%。原料气与反应器出来的反应气体进行换热后，进入第一反应器。

反应器为固定床型式，壳内装有许多小口径的管子，管内填银催化剂，管间走载热体。乙烯与空气中的氧在 $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 12$ 大气压及催化剂的作用下生成氧化乙烯和一些副产物。乙烯的转化率约30%，选择性为65~70%，收率约20%左右。反应时放出的热量由管间的载热体带走。

反应气经与原料气换热，再经串联的水冷却器及盐水冷却器将温度降低至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，然后进入第一吸收塔，该塔顶部用 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的冷水喷淋，以吸收反应气中含有的氧化乙烯。从吸收塔顶出来的尾气中还含有很多未反应的乙烯，经泄压后，将其中约85~90%的尾气回压缩机的增压段增压后循环使用，其余部分送往第二混合器。

在第二混合器中通入部分新鲜乙烯、空气及微量的二氯乙烷，控制乙烯的浓度为2%，混合气体经预热后进入第二反应器。

混合气中的乙烯和空气中的氧在 $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ 及 $8\sim 9$ 大气压下进行反应。乙烯的转化率60~70%，选择性65%左右，收率在47%以上。反应后的气体经换热及冷却后进第二吸收塔，用 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 低温水吸收氧化乙烯，尾气放空。

第一、第二吸收塔中的吸收液约含2~3%的氧化乙烯，经泄压后进汽提塔进行汽提，从塔顶得到85~90%浓度的氧化乙烯，送至精馏系统，先经脱轻馏分塔除去轻馏分，再经精馏塔除去重馏分，得到99%纯度的氧化乙烯成品。

乙烯直接氧化法的产品质量高，对设备无腐蚀，但此法对乙烯的要求高，纯度必须在98%以上。

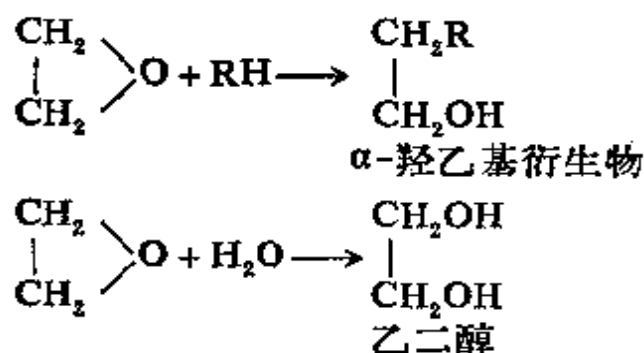
上述方法如果改用氧气进行氧化，操作条件基本相同而反应可以一步完成，反应器和吸收塔都各需要一个就行了。但是当用氧气代替空气时，生成 $\text{CO}_2$ 较多，因此需要在吸收塔与氧化乙烯精制系统之间，添置一个 $\text{CO}_2$ 吸收塔和一个 $\text{CO}_2$ 解吸塔，以免影响成品的质量〔4〕。

用氧气代替空气的方法，有人认为虽能简化生产过程，减

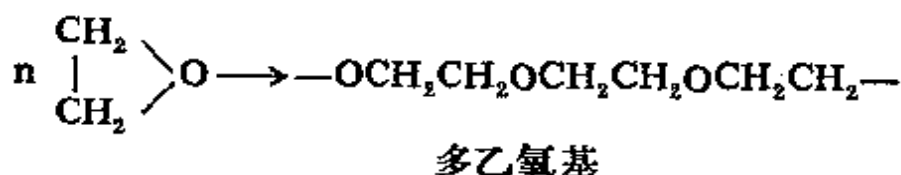
少一些相应的设备，同时惰性气体的处理量也大为降低，从而提高了设备的使用率，但需要建立一个空分车间，而且乙烯和氧化乙烯都是易燃易爆的气体，爆炸范围很宽，使用纯氧时，危险性更大。因之主张以采用空气为宜。不过科学技术的发展，已能完全掌握它们的规律性，所以从燃料成本、投资费用、爆炸及污染的控制等各因素加以对比，也有人认为采用氧气氧化比较有利。因而采用氧气法的逐年有所增加〔5〕。

## § 2 氧化乙烯的典型反应 及其工业用途

氧化乙烯的化学性活泼，分子中的环氧结构，容易破裂而发生各种各样的反应。当氧化乙烯与含有取代氢的化合物作用时，则生成 $\alpha$ -羟乙基衍生物：例如



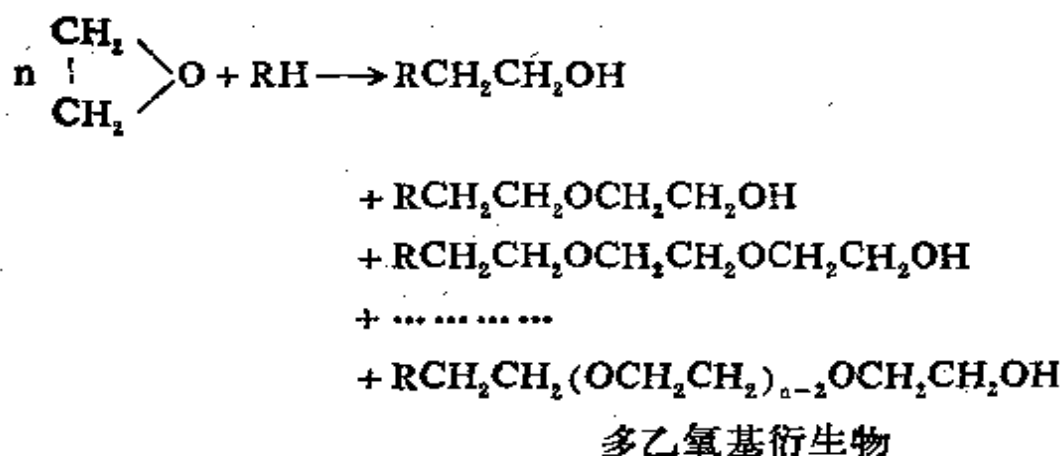
它也容易聚合而形成多乙氧基键：



正确地说，这个反应不能看作是真正的聚合反应，因为在由单体得到的多聚物中，并没有保持其原有的结构，它的端基常转变为羟基。

氧化乙烯的这两个反应可以相互结合起来，这样在适当的条件下，就能得到一系列长链的多乙氧基衍生物。



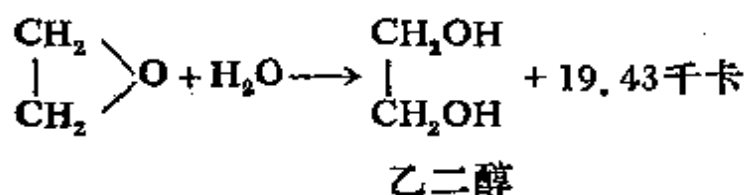


多乙氧基化合物的水溶性随着链中乙氧基的增多而增大，直至获得任何所需的溶解度。

氧化乙烯具有工业价值的反应，主要有以下几个方面：

### 一、与水的反应

从需用数量的角度来说，氧化乙烯最重要的用途应该是与水作用生成乙二醇的反应〔6，7〕，



水合反应在 50~100°C 及微量酸的催化作用下或不加催化剂而在 200°C 及大约 20 大气压条件下的液相中进行。通常多选择第二条生产路线，因为使用催化剂时，不可避免地会带来脱除酸性催化剂的麻烦。这两种方法都会在一定程度上形成各种乙二醇的缩水物，如一缩二乙二醇（也称二甘醇  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ），二缩三乙二醇（也称三甘醇  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）和更高级的多缩乙二醇。为了降低缩乙二醇的生成，水合作用须在大量水的存在下进行。

氧化乙烯加压水合制取乙二醇的生产过程与早期在 B. I. O. S 中报导的方法变动不大〔8，9〕，其工艺流程如图 11-2 所示。

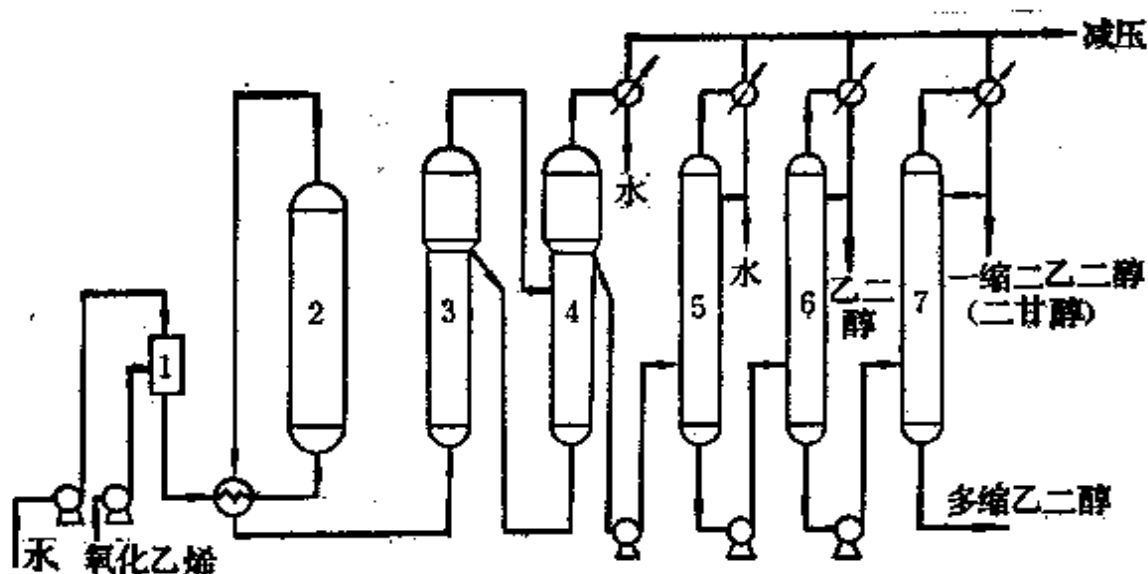


图11-2 氧化乙烯加压水合制乙二醇的工艺流程简图

1—混合器；2—水合反应器；3—一效蒸发器；4—二效蒸发器；5—脱水塔；6—乙二醇精馏塔；7—缩乙二醇精馏塔

85~90%氧化乙烯与去离子水以1:6的重量比在混合器中混合。经预热后送至水合反应器，在190~200℃及22大气压下进行水合，反应时间约30分钟。反应初期，可用蒸汽加热；当反应达到稳定后，水合反应放出的热量，足可维持料液的恒温，就不需外界供热了。

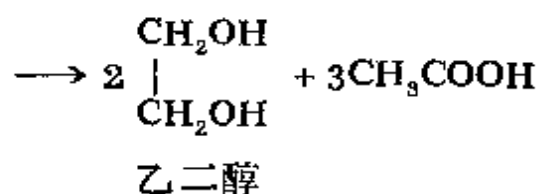
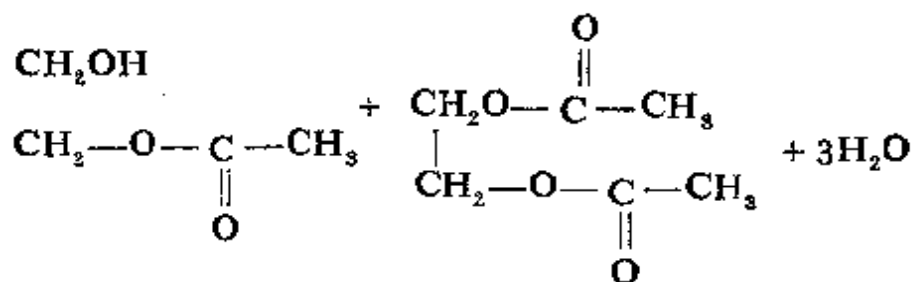
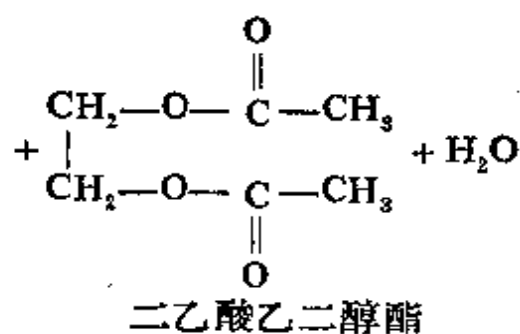
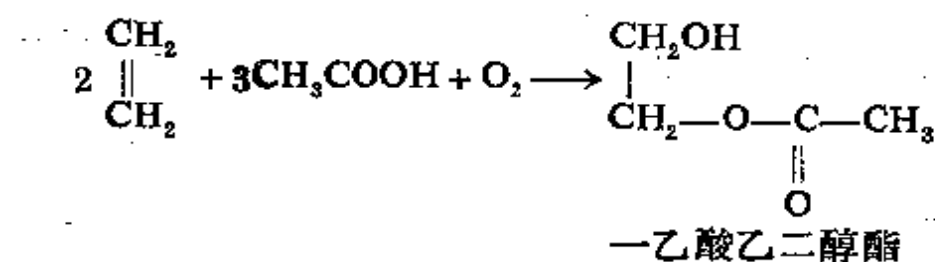
得到的乙二醇水溶液，经换热器换热后，送往双效（或三效）蒸发器进行减压浓缩，使乙二醇溶液的浓度达到70~80%。蒸出的水作为下一次配制氧化乙烯水溶液之用。乙二醇浓缩液中主要含乙二醇，另外还有一缩、二缩及多缩乙二醇等副产物及少量水，可再送去减压蒸馏进行各组分的分离。浓缩液先入脱水塔，在此塔内蒸出残留的水分；塔底釜液送到乙二醇精馏塔进行精馏，并从塔顶得到99.8%的乙二醇成品。塔釜残液送到后一精馏塔，进行一缩二乙二醇与多缩乙二醇的分离。各种二醇类的总产率可超过90%以上。

在工业生产中，乙二醇装置往往与氧化乙烯装置相结合。当需要生产乙二醇时，就利用从氧化乙烯汽提塔得到的氧化乙

烯水溶液,不必经过精馏,将其直接送入水合反应器进行水合,使生产成本大为降低。

乙二醇也可借助于乙酰氧化反应(Acetoxylation)及氯氧化反应(Oxychlorination)由乙烯直接制成<sup>[10]</sup>。

乙酰氧化法分两步进行,第一步先使乙烯、乙酸及氧在氧化碲( $\text{TeO}_2$ )催化剂的作用下发生乙酰氧化反应得到乙二醇的一乙酸酯和二乙酸酯,然后进行水解生成乙二醇及乙酸。后者经净化除去杂质后循环使用,采用添加少量碘化钾的醋酸锰作催化剂,也可以得到相当满意的结果。



第一步反应的条件为:温度  $160^\circ\text{C}$ ; 压力 28 大气压;  $\text{TeO}_2$  (用溴化合物作促进剂) 催化剂, 转化率 60%; 选择性

97%。

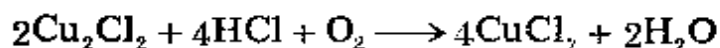
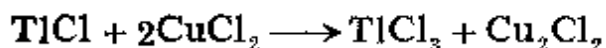
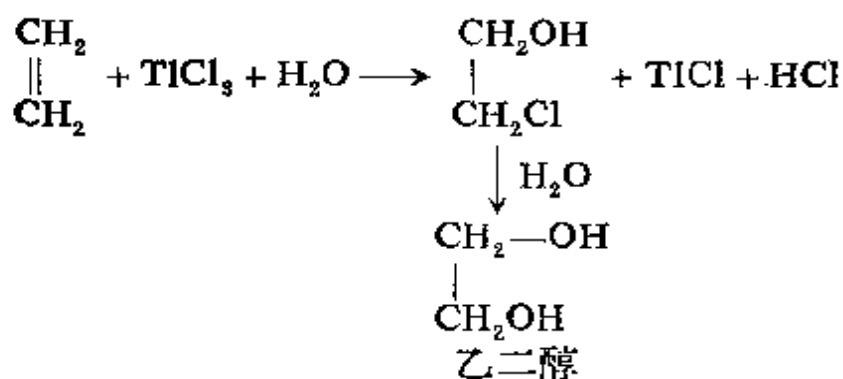
产品的组成如下：

一乙酸酯	60%
二乙酸酯	36%
氧化乙烯	4%

乙酸酯的水解在 110~130°C 及 1.2 公斤/厘米<sup>2</sup> 表压的条件下进行，反应进行得很顺利，转化率和选择性也好，以乙烯为准的产率可达 94%，比氧化乙烯水解得到的产率高[11, 12]。

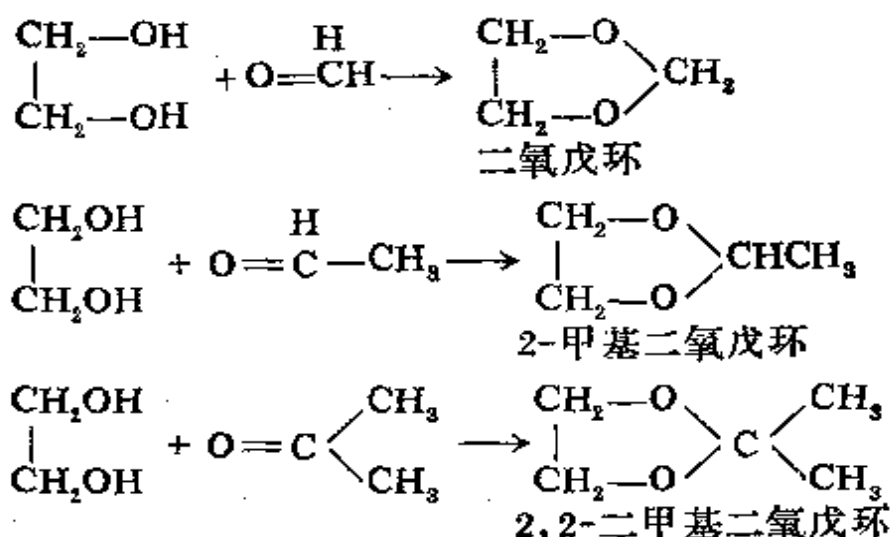
氯氧化法是在氯乙醇制氧化乙烯旧法的基础上发展起来的。此法以 1N 浓度的盐酸液来代替氯气，并用氯化铊 (TlCl<sub>3</sub>) 作催化剂；另一个特点是得到的氯乙醇能就地水解成乙二醇。

乙烯在 150~250°C 及 20 大气压的条件下与 TlCl<sub>3</sub> 作用生成氯乙醇后，立即水解成乙二醇。在反应过程中，TlCl<sub>3</sub> 被还原为 TlCl，借氯化铜和空气或氧进行再生。这里氧的作用是使形成的氯化低铜重新转变为氯化铜，以便连续循环再用。



这个方法生产的乙二醇产率可达 89%，其它为乙醛 6%，二氧己环及二甘醇等共 5% [13]。

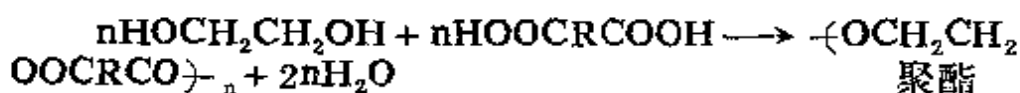
乙二醇沸点 197°C，能与水及其它醇完全互溶，不溶于某些烃类溶剂中。它具有醇类的典型反应，但由于在两个相邻的碳原子上都连有羟基而使反应复杂化。例如，与醛及酮作用能生成环缩醛及环缩酮。



二氧戊环沸点74~75°C, 2-甲基二氧戊环沸点81~82°C, 都已工业化生产, 为纤维素酯类的优良溶剂。

乙二醇的主要用途是在内燃机的散热器中用作防冻剂, 它比甲醇难挥发而比甘油具有较小的分子量。乙二醇也用来制取各种无机酯及有机酯。二硝酸酯是一种爆炸剂, 用以配制低温炸药; 醋酸酯及邻苯二甲酸酯则用作增塑剂。这些化合物也可以直接由氧化乙烯及酸或酸酐制成。

乙二醇与多元酸作用得到的高分子量聚酯类, 广泛应用于许多工业中。

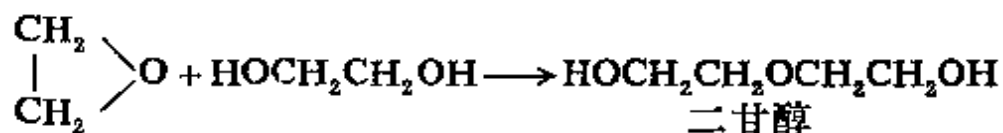


由乙二醇与对-苯二甲酸制成的聚对-苯二甲酸乙二醇酯是生产涤纶合成纤维的原料。乙二醇也大量用作炸药、合成树脂、溶剂、润滑剂、软化剂及增湿剂等。乙二醇几乎已经完全控制了防冻剂的市场, 表11-1列出了乙二醇工业用途的大致百分比[14]。

表11-1 乙二醇工业用途百分比

防冻剂	49%
聚酯类合成纤维	41%
聚酯类合成树脂	3%
工业用液体	5%
其 它	2%

乙二醇缩水物：一缩二乙二醇  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，也称二甘醇，沸点  $245.5^\circ\text{C}$ ，是氧化乙烯水合制乙二醇时的一种副产物。它也可以通过氧化乙烯与乙二醇的直接作用而制成：



在反应过程中，也同时生成一些二缩三乙二醇及更高级的多缩乙二醇。一个典型的方法是将氧化乙烯溶于6倍体积的50%乙二醇水溶液中，在  $200^\circ\text{C}$ 、14大气压及不加催化剂的情况下进行反应。不过一般来说，氧化乙烯水合制乙二醇时生成的二甘醇副产物，已经足够供应市场。

二甘醇用作增湿剂，防漏剂、溶剂、刹车制动液、纺织品软化剂、气体干燥剂及印染助剂等。它的酯类也很有用。例如二甘醇的二硝酸酯是一种工业炸药；醋酸酯是一种增塑剂；而与二元酸形成的聚酯类树脂，则是目前工业上应用较广泛的。

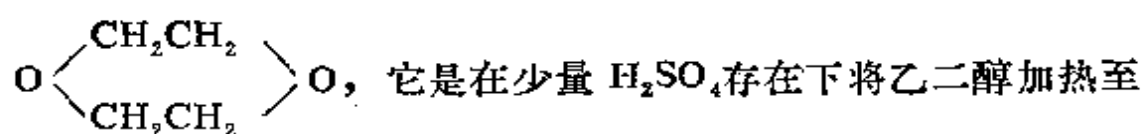
二缩三乙二醇， $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，又称三甘醇，沸点  $287.3^\circ\text{C}$ ，三缩四乙二醇， $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，又称四甘醇，沸点  $327.3^\circ\text{C}$ ，也都可用作溶剂及增塑剂。当它们的分子继续增大时，多缩乙二醇的沸点和粘度也越来越高。分子量为200至大约600的缩水物为液体，多用作增塑剂、分散剂、水溶性润滑剂及增湿剂。分子量大于600的多缩乙二醇在常温下是固体。平均分子量为1000的多乙二醇具有  $35\sim 40^\circ\text{C}$  的凝固点；分子量3500至7000的多乙二醇，凝固点达  $50^\circ\text{C}$  以上。这些高分子量缩水物都是蜡状固体，在水中的溶解度能达到50~70%的浓度，多用作软化剂、软膏基料、润肤剂以及在金属及其它工业中用作润滑剂。至于分子量更高的产物，在工业上还没有获得重要的应用。

制取高分子量液体及固体多缩乙二醇的一般方法是把氧化乙烯通入乙二醇或二甘醇中，用苛性钠、苛性钾或碳酸钾等碱

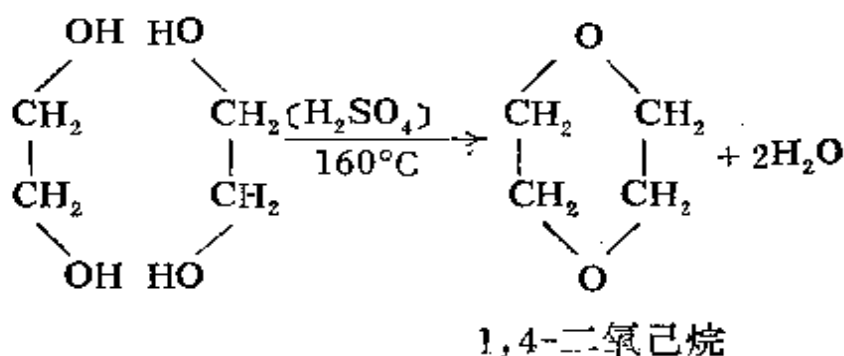
性物质作催化剂，在120~150°C及3大气压下进行缩水反应。也可以把氧化乙烯通入少量多缩乙二醇中的方法来生产。

一系列分子量较高的氧化乙烯聚合物已经制造出来，并以聚氧 (Polyox) 的商品名供应市场。它们都是能溶于水的热塑性树脂，主要用作增稠剂，特种粘合剂，纺织品和纸张的胶料和湿强度改进剂以及各种化妆品的配料。聚合反应在碱土金属碳酸盐催化剂的存在下进行。已作为商品供应的一些乙二醇及其酯类的衍生物列于表11-2中。

乙二醇的另外一种衍生物是 1,4-二氧己环的环醚类，



160°C使其脱水而生成：



同样的反应也能使二甘醇或多缩乙二醇产生二氧己环。

由氧化乙烯直接制取二氧己环的方法，一般在稀硫酸存在下分两步进行。第一步先在100°C脱水，第二步再在150~160°C脱水。此外，二氧己环也可由气相氧化乙烯通过硫酸氢钠或其它阳碳离子催化剂使其发生二聚反应而制成。

1,4-二氧己环的沸点 101°C，能与水及大多数有机溶剂完全互溶，并易与水形成含水18.4%的共沸物，沸点87.8°C。由于分子中包含着两个醚键氧原子，因此具有非常优良的溶剂性能，作为反应介质及特殊溶剂有着特别重要的意义。二氧己环较具惰性，在一般情况下，酸、碱、缓和氧化剂和金属钠对它

表11-2 乙二醇类及其酯类的沸点和用途

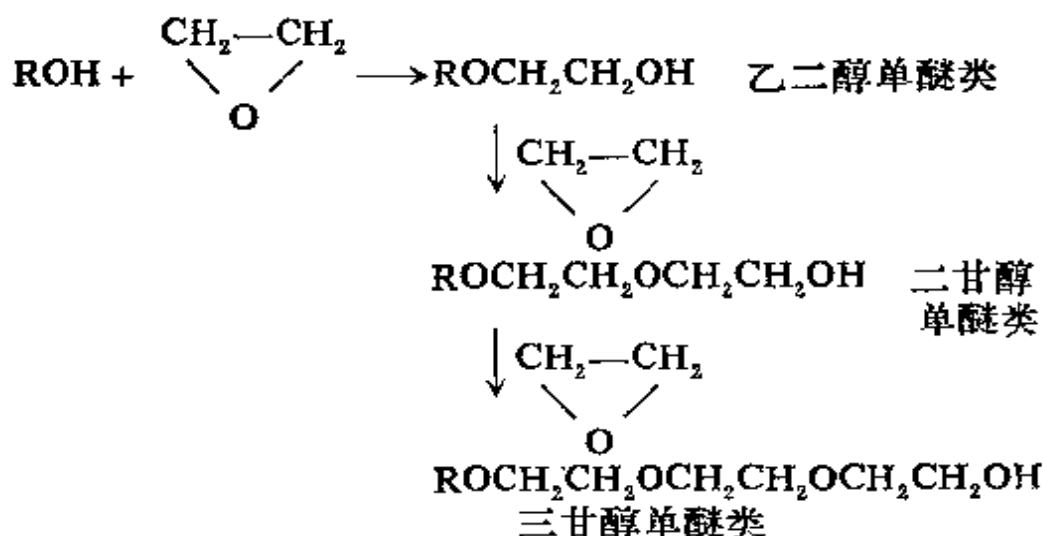
化 合 物	分 子 式	沸点, °C/760mm	用 途
<b>1. 乙二醇类</b>			
乙二醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	197	防冻剂, 合成中间体
二甘醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	245.5	溶剂、增塑剂、软化剂、中间体
三甘醇	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	287.3	溶剂、增塑剂等
四甘醇	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	327.3	溶剂、增塑剂等
<b>2. 酯类</b>			
二醋酸乙二醇酯	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$	190	溶剂等
二醋酸二甘醇酯	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3)_2$	250	高沸点溶剂
一月桂酸二甘醇酯	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}$	315~325	乳化剂及分散剂
一肉豆蔻酸二甘醇酯	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27}$	—	同上
一棕榈酸二甘醇酯	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31}$	—	同上
一油酸二甘醇酯	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}$	—	同上
一硬脂酸二甘醇酯	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	—	同上



都不起作用。它的  $\text{SO}_3$  复合物是一种很有用的硫酸化剂及磺酸化剂。

## 二、与醇、酚及酸的反应和产物用途

醇能与氧化乙烯发生反应而得到乙二醇单醚类，同时也生成一些二甘醇及三甘醇等的单醚类副产物。反应时可以不加催化剂。

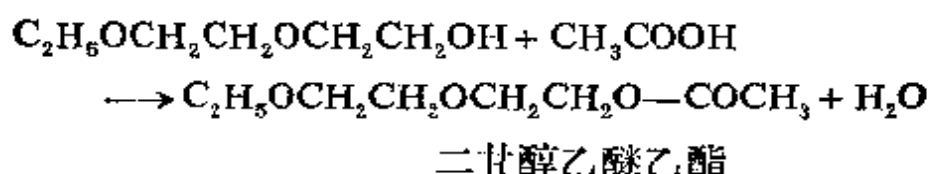
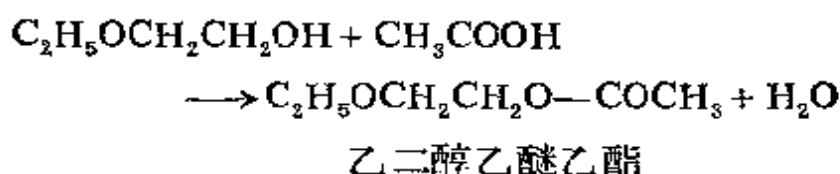


以前的生产方法是使 1 体积氧化乙烯与 5~7 体积的甲醇、乙醇或正丙醇在  $200\sim 220^\circ\text{C}$  及不高于 45 大气压的条件下发生作用。该过程的反应速度要比氧化乙烯的无催化水合慢得多。生成的产物中含有 85% 的单醚，10% 的二醚和 2~3% 的三醚，各种醚类的总产率可达 90~95%。

实际生产方法多采用催化反应，依据醇类的不同，选用苛性苏打，或用三氟化硼作催化剂。反应的条件也依不同的醇类而稍有改变。当用乙醇为原料时，反应在  $170\sim 190^\circ\text{C}$  及 13~16 大气压的条件下进行，这时得到的产物是乙二醇的单乙醚。

乙二醇醚类中最重要的商品是乙二醇的甲基、乙基及正丁基的单醚。它们的主要应用是作为高沸点溶剂，特别适用于表面涂料工业中。乙二醇及二甘醇衍生物中的自由羟基，还可以再与酸发生酯化作用形成醚-酯型的另一类重要溶剂。例如乙

二醇及二甘醇的乙醚与乙酸反应时，则生成乙二醇乙醚乙酯及二甘醇乙醚乙酯。它们都是性能优良的溶剂，广泛用于油漆工业中。



一些乙二醇单醚类及醚-酯类衍生物的沸点及其用途列于表11-3。

乙二醇及缩乙二醇的二醚类也用作溶剂，而且由于分子中含有两个醚键氧原子，因此它们的物理性质与二氧己环类似，但沸点却较高。乙二醇二乙醚， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 的沸点  $121^\circ\text{C}/760\text{mm}$ ；二甘醇二乙醚， $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的沸点  $188^\circ\text{C}/760\text{mm}$ ；而四甘醇二甲醚  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 的沸点则为  $276^\circ\text{C}/760\text{mm}$ 。乙二醇二乙醚在水中的溶解度为21%，因此只能用作部分互溶性溶剂；其它两个二醚类则能完全与水相混溶。二甘醇二乙醚用于刷光漆的配制，四甘醇二醚则多用作橡胶润滑剂及氯化冷冻剂的溶剂。

在另一类醇-氧化乙烯的工业产品中，增加与醇分子缩合的氧化乙烯分子数，对水溶性的影响更为显著。

长链脂肪醇与10~40个氧化乙烯分子缩合的产物是纺织及其它工业用的一类优良的洗涤剂。生产方法是将氧化乙烯气体在碱性催化剂存在下通入  $165^\circ\text{C}$  左右的醇液中。工业产品包括十八碳醇与20分子氧化乙烯的缩合物及蓖麻油与40分子氧化乙烯的缩合物。借助于改变醇的碳链长度和加入氧化乙烯的分子数，能够获得任何程度的水混溶性。这些缩合物与通常的脂肪酸钠盐如硬脂酸钠及高级脂醇的硫酸盐如硫酸十八醇酯具有同样的洗涤性能，分子也同样由水溶性部分及油溶性部分组成；

表11-3 重要乙二醇单醚类及醚-酯类衍生物的沸点及其用途

化 合 物	分 子 式	沸点, °C/ 760mm	主 要 用 途
乙二醇衍生物			
乙二醇甲醚	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	125	溶剂、密封组成
乙二醇乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	135	漆用溶剂, 清洁剂组成, 印染助剂
乙二醇正丁醚	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	171	溶剂, 可溶性矿物油组成, 干洗用皂
乙二醇2-乙基己醚	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 & & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	228	溶剂, 增塑剂
乙二醇乙醚乙酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	156	漆用溶剂
二甘醇衍生物			
二甘醇甲醚	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	193	高沸点漆用溶剂, 合成中间体
二甘醇乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	210	印染助剂, 制取醚-酯类衍生物原料
二甘醇正丁醚	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	231	油漆油墨配料, 特种肥皂, 纺织用油
二甘醇甲醚乙酯	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	229	漆用溶剂
二甘醇乙醚乙酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	218	高沸点溶剂, 漆用增塑剂
二甘醇丁醚乙酯	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	246	高沸点溶剂, 漆用增塑剂
三甘醇衍生物			
三甘醇甲醚乙酯	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$	244	油墨用溶剂, 防尘剂

但它们有其独特之处，这就是水中的溶解度并不依赖酸性基的盐，而是完全取决于非离子的有机组分。因此这类氧化乙烯缩合物并不受水的酸度及形成不溶性重金属盐等因素的影响，而这些因素正是阻碍旧型洗涤剂不能获得普遍应用的原因<sup>[15]</sup>。

酚类也能与氧化乙烯发生同样的反应形成乙二醇醚及多缩乙二醇醚。例如苯酚与氧化乙烯作用，就得到乙二醇苯醚， $C_6H_5OCH_2CH_2OH$ ，它是一种沸点为 $250^{\circ}C$ 的液体，在冷水中的溶解度为2.5%。

重要得多的是完全能溶于水的多缩乙二醇的烷基苯基醚。它们是在 $150\sim 200^{\circ}C$ 及碱性催化剂例如苛性苏打的存在下使氧化乙烯加入烷基酚中制成的；反应一般在常压下进行，为了获得较高的产率，也往往在稍高的压力下进行。氧化乙烯最好用液体，好处是可以利用它作为传热的介质；同时反应很快，能够引入任何数目的氧化乙烯分子，而且产率几乎是定量的。这类化合物中最重要的产物是由8~15个氧化乙烯分子与特辛基酚或特辛基甲酚生成的缩合物；十二烷基酚及壬基酚则是另外几种重要的烷基酚。由于它们都具有优良的洗涤性能，因此在日常生活及工业中得到广泛的应用。

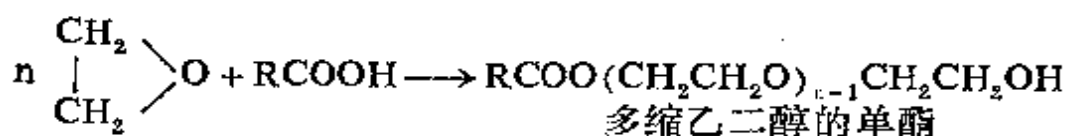
对这类洗涤剂的评价是有争论的，即它们的生物降解性能，也就是它们在标准的污水处理过程中能否被微生物所分解破坏。一般都认为分子中含有苯环会妨碍生物降解性。以烷基酚为基料的非离子型洗涤剂，虽有很强的去垢能力，但由于分子中有苯环存在，不符合生物降解性的要求。为此逐渐改由氧化乙烯与高级脂肪醇的缩合，产物具有很好的生物降解性。实践表明，碳链长为 $C_{12}\sim C_{20}$ 的高级伯醇最适于这个目的的要求。制取高级醇的方法见第七章及第九章中。

以高级醇为基础的乙烯氧化物与上述以烷基苯酚为基础的缩合物有所不同，前者氧化乙烯对醇的克分子比值较后者为小，多半是3：1左右。

由于氧化乙烯的高反应性能，它还可以与某些天然及合成

聚合物中的醇基缩合。当天然或合成纤维在碱性水溶液中用氧化乙烯进行处理时,按其取代程度的不同,能够产生玻璃纱化或羊皮纸化的作用<sup>[16]</sup>。一种含羟乙基纤维素8~10%的水溶液商品,可以用作织物及纸品的胶料、印染助剂以及粘合剂、增稠剂和保护胶等。甲基纤维素和乙基纤维素的羟乙基衍生物也用于同样的目的。氧化乙烯还能与其它含羟基的聚合物如聚乙烯醇及淀粉等进行缩合。

氧化乙烯在类似条件下加入酸类分子中,可得到乙二醇或多缩乙二醇的单酯:



这个反应的特点是使脂肪酸中的增水性羟基与乙二醇中的亲水性基团发生相互的结合;利用这个反应可制得一系列有用的表面活性剂。例如,油酸在150~160°C及苛性苏打催化剂的存在下与6个氧化乙烯结合的产物,可用作甘油三油酸酯的乳化剂;硬脂酸与6个氧化乙烯结合的产物,可用作人造丝的软化剂等。

氧化乙烯与CO<sub>2</sub>作用能生成乙二醇碳酸酯。这个反应是在150~180°C时借季铵卤化物催化剂的引发作用产生的。反应压力采用68~100大气压,并必须有过量CO<sub>2</sub>的存在,以保证氧化乙烯的完全转化。

### 三、与氨及胺类的反应

氧化乙烯与氨反应能生成三种乙醇胺化合物。由于氮原子上的氢要比羟基中的氢活泼得多,所以在反应过程中形成的羟基常能保持不变。

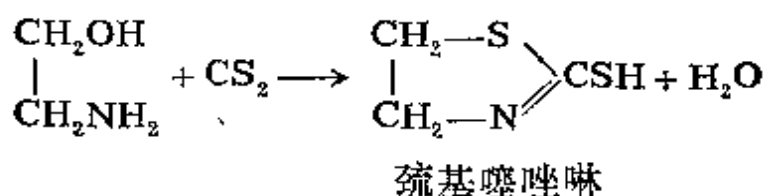


根据专利的报导，氧化乙烯与氮原子上每个氢的加成速度大致是相同的，因此无论氧化乙烯和氨的分子比如何，终是得到三种乙醇胺的混合物。要使产物主要生成一乙醇胺，氨的配比必须大大过量。

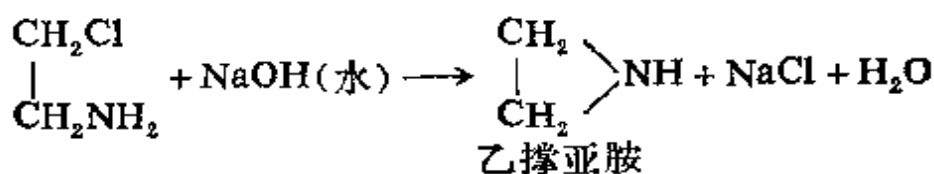
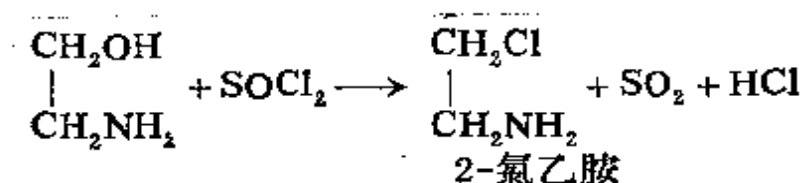
早期的方法是在30~40°C及3大气压条件下，将气态氧化乙烯通入25~50%的氨水溶液中进行生产。反应时强烈放热，温度借反应混合物在外冷却器中的循环流动加以控制。反应完成后，先除去过剩的氨及含有的水，再用减压蒸馏法逐一分出每种乙醇胺。三种乙醇胺的组成依氧化乙烯对氨的用量比而定<sup>[17]</sup>。当氧化乙烯与氨的分子比为1:7.5时，几乎不生成三乙醇胺，大致得到同等数量的一乙醇胺和二乙醇胺；分子比为1:5时，主要产物是二乙醇胺；分子比为1:2时，除去氨后的混合物组成为三乙醇胺75%，二乙醇胺10%，一乙醇胺5%及三乙醇胺的高级乙氧基醚10%。这种混合物往往不再进一步提纯就作为三乙醇胺工业品应用。

现行的方法多在65大气压或更高的压力下进行生产。由于反应的放热性质，原料不需预热。温度通常控制在150°C以下，反应时间1~2分钟。氨永远需要过量，并根据产物的要求加以调节。乙醇胺的总产率可达理论量的95%以上。

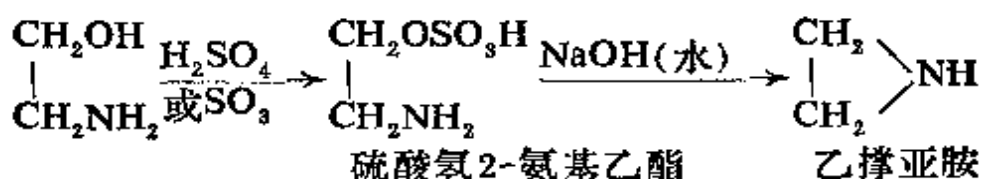
一乙醇胺的沸点190.5°C，它的主要用途是作为H<sub>2</sub>S吸收剂、非离子型洗涤剂及有机合成中间体<sup>[18]</sup>。一乙醇胺能发生一系列成环反应。例如与二硫化碳作用则生成巯基噻唑啉，它是一种橡胶硫化促进剂。



当与亚硫酸氯(SOCl<sub>2</sub>)作用时，乙醇胺分子中的羟基能被氯取代而生成2-氯乙胺；这种氯胺物再在60°C用苛性钠水溶液处理，就形成乙撑亚胺的三节杂环化合物。



乙撑亚胺的合成最好是通过硫酸氢2-氨基乙酯,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 的路线来制取。硫酸氢酯则由一乙醇胺与100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或发烟硫酸作用而生成:



较新的生产过程是使硫酸氢酯在  $250^\circ\text{C}$  左右的温度下与苛性钠水溶液作用10秒钟, 而不用以前低温度、长时间的方法, 借以减少乙撑亚胺的聚合反应, 提高成品产率[19]。

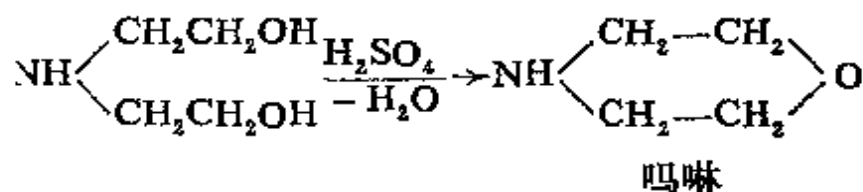
乙撑亚胺为无色透明的液体, 具有一般胺的气味; 沸点  $57^\circ\text{C}$ ; 比重0.832( $20/4^\circ\text{C}$ ); 能与水和大多数有机溶剂相混溶。它的物理和化学性质与氧化乙烯很相似, 两者重要的差别是乙撑亚胺的氮原子上结合有一个可取代的氢。乙撑亚胺有剧毒, 化学性质非常活泼, 也能象氧化乙烯一样很容易打开三节环而发生聚合反应。

聚合物在  $100^\circ\text{C}$  左右及加压下借加热它的水溶液制成。聚乙撑亚胺具有很强的粘结性能, 常用来作为塑料薄膜(例如聚乙烯薄膜)粘贴在纸上或其它底料上的粘合剂。聚乙撑亚胺也在造纸工业中用作纸浆泄水的助剂。它的衍生物则用以改进纸张的湿强度, 特别是在纺织品的精整过程中能赋予织物以耐洗的性能。

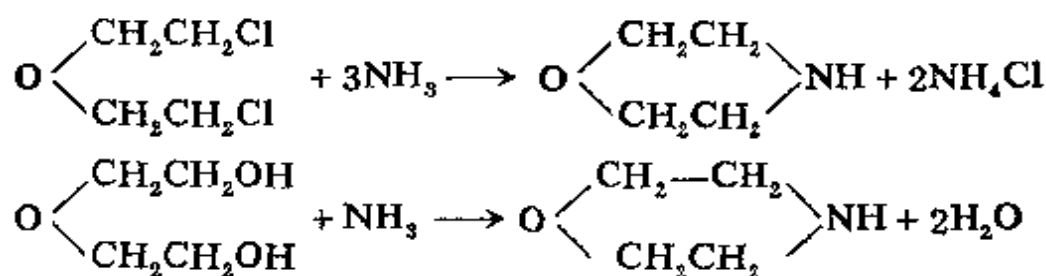
气相乙醇胺在  $200^\circ\text{C}$  及加压下与过量氨通过加氢催化剂进行反应时, 能得到噁嗪(对-二氧己环), 乙二胺及二乙撑三

胺的混合物。日本曾采用此法建厂生产乙二胺和高级多元胺。

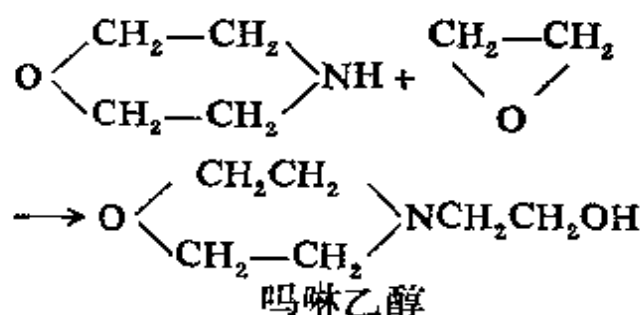
二乙醇胺的沸点  $268^{\circ}\text{C}$ ，用作液体洗涤剂、洗发剂、酸性气体吸收剂及有机合成中间体。当用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  进行脱水时，则生成吗啉（对-氧氮己环）。



吗啉也可在超过 100 大气压及惰性溶剂中由 2-氯乙醚及氨制成，产率相当高。另外一种方法是通过二甘醇与氨的反应生成

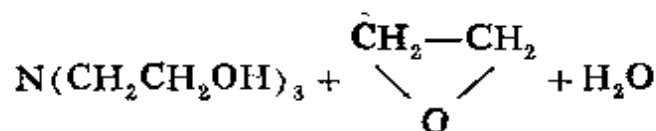


吗啉为一种吸湿性的无色液体，沸点  $129^{\circ}\text{C}$ ，具有胺类的气味，能溶于水及大多数有机溶剂中。与脂肪酸作用能形成各种乳化剂，用以配制抗水性的擦光蜡。吗啉也用作溶剂及耐腐蚀剂。与 1 分子氧化乙烯缩合，则生成吗啉乙醇，沸点  $225^{\circ}\text{C}$ ，为制取医药及橡胶助剂的重要中间体。



三乙醇胺为沸点  $208^{\circ}\text{C}/10\text{mm}$  的液体，主要用于杀虫药、擦光蜡、织物处理剂、洗发膏的制取，与 1 分子氧化乙烯作用能生成四羟乙基氢氧化铵。

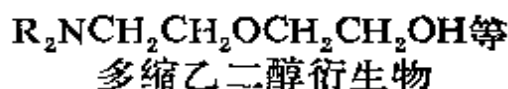
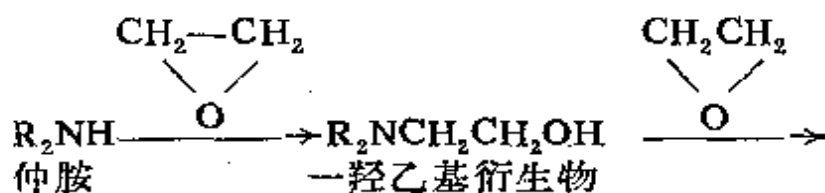
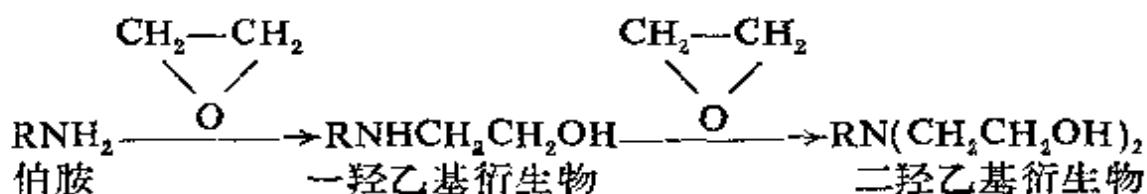




#### 四羟乙基氢氧化铵

这是一种强碱，熔点 $128^\circ\text{C}$ ，在工业上常以40%的甲醇水溶液供应使用。加热溶液时，即发生分解而得到多乙醇胺，原有的强碱性就被破坏。

氧化乙烯与脂族胺作用时，伯胺得到一羟乙基及二羟乙基衍生物，仲胺只能得到一羟乙基物，若继续加入氧化乙烯分子，就生成多缩乙二醇的衍生物。



有关这一类的产物列于表11-4中。

氧化乙烯同芳族伯胺及仲胺的作用与脂族胺类似。例如与苯胺作用生成2-羟乙基苯胺(也称苯基乙醇胺)， $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及二2-羟乙基苯胺(苯基二乙醇胺) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ；与乙苯胺作用则生成N-乙基N-2-羟乙基苯胺(N-乙基N-苯基乙醇胺)， $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 等。它们都是染料合成的中间体。

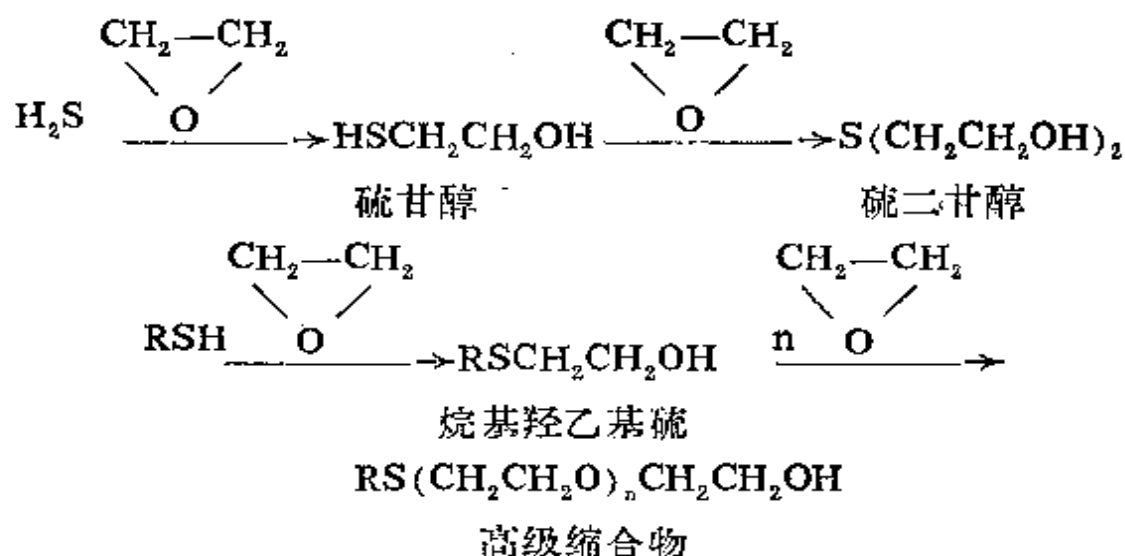
乙醇胺的主要用途是制取表面活性剂，其次是用作酸性气体吸收剂、织物处理剂、合成中间体及化妆品等。

表11-4 乙醇胺烷基取代物的沸点及其用途

名 称	分 子 式	沸点, °C /760毫米	主要用途
甲基二乙醇胺	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	247	杀虫剂、乳化剂、中间体
二甲基乙醇胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	133.5	防腐蚀剂、浮选剂、中间体
二乙基乙醇胺	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	162	乳化剂、中间体
羟乙基乙二胺	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	244	合成中间体
二辛基乙醇胺	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	合成中间体
双十八烷基乙醇胺 + 15分子氧化乙烯	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	醋酸纤维助剂

#### 四、与其它含活泼氢化合物的反应

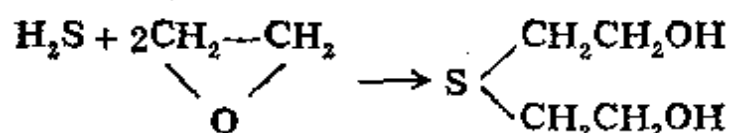
氧化乙烯加入硫化氢分子中可得到一硫代乙二醇（也称硫甘醇）及 2,2'-二羟乙硫醚（也称硫二甘醇），加入硫醇分子中则得到烷基羟乙基硫及其高级缩合物。



硫甘醇是在常压下同时将氧化乙烯和过量硫化氢通入 35~40°C 的溶剂例如硫二甘醇中制得的。它是无色液体，沸点 157°C，有毒，具有相当大的活性；曾用来生产植物助长剂甲硫基丁胺酸， $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ；它也可用丙烯醛来制取。

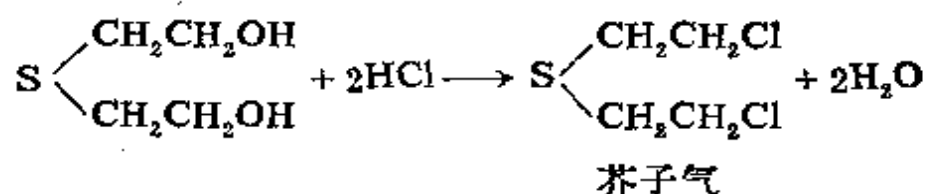
更重要的是由 2 分子氧化乙烯和 1 分子硫化氢形成的缩合

物硫二甘醇:

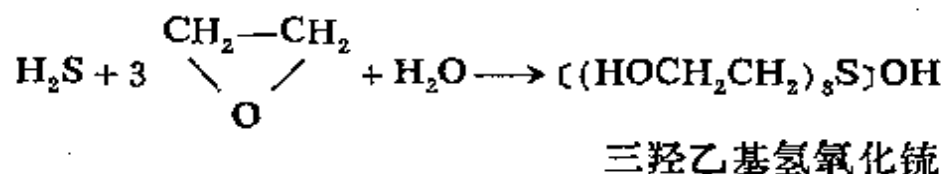


反应在气相中进行得较慢,但在液相中将一定配比的硫化氢和氧化乙烯同时通入90°C的硫二甘醇中,几乎能够得到定量的产率。现在这个方法已经发展为连续生产过程。

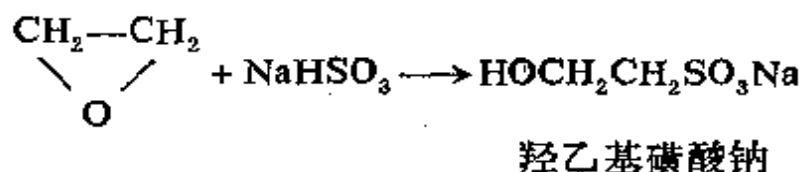
硫二甘醇在168°C/14mm时沸腾。在印刷业中用作溶剂,也是制取芥子气,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  的中间体。硫二甘醇与大多数的脂肪醇不同,在高于100°C的温度与盐酸共热时,分子中的羟基能顺利地氯所取代:



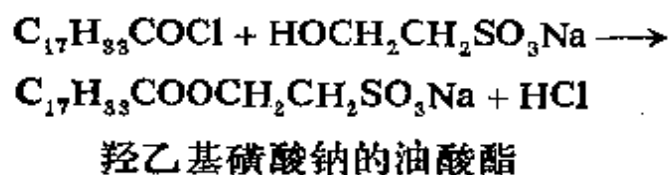
与形成四羟乙基氢氧化铵的反应一样,三分子氧化乙烯与1分子硫化氢反应,也能生成一种强碱性化合物,三羟乙基氢氧化硫:



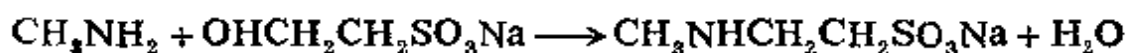
将氧化乙烯通入30%的亚硫酸氢钠水溶液中,则形成羟乙基磺酸钠:



反应在70°C及稍高于常压的条件下进行,并逐渐升温至110°C以促使反应完全。羟乙基磺酸钠用于洗涤剂的生产,例如将干燥的钠盐与油酰氯作用,则生成羟乙基磺酸钠的油酸酯。



甲基牛胆碱钠（甲氨基乙磺酸钠） $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  的油酸酯也是一种以羟乙基磺酸钠为基料合成的洗涤剂。羟乙基磺酸钠水溶液在 $280^\circ\text{C}$ 及200大气压下与过量甲胺作用得到甲氨基乙磺酸钠；除去未反应的甲胺后，再使甲氨基乙磺酸钠水溶液与油酰氯缩合而得成品。

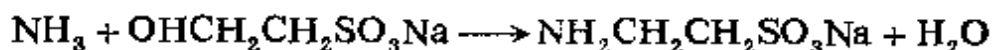


甲氨基乙磺酸钠



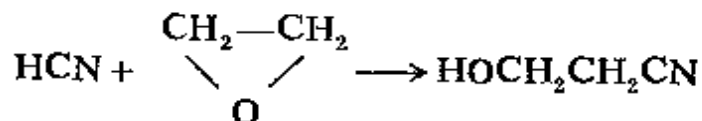
甲基牛胆碱钠的油酸酯

氨基乙磺酸钠可用同样的方法借羟乙基磺酸钠与氨的缩合制成，也用作洗涤剂。



氨基乙磺酸钠

在碱性催化剂例如二乙胺的存在下，氢氰酸能顺利地加入氧化乙烯分子中而生成氰乙醇。



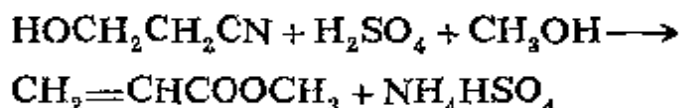
氰乙醇

加成作用可以间歇进行也可以连续进行。由于这是一个放热过程，因此在反应体系中必须用一种溶剂（氰乙醇或水）来帮助温度的控制。如果反应条件控制适当，产率可达95%。

氰乙醇的沸点 $221^\circ\text{C}$ 。在制取高聚物的单体中是一种很重要的中间体。例如经脱水作用后就生成丙烯腈。脱水反应可在 $300^\circ\text{C}$ 的气相中通过脱水催化剂如活性氧化铝来实现，也可以在 $200^\circ\text{C}$ 的液相中用甲酸钠、氧化钙或氯化钠存在下的一氧化碳作催化剂使其发生脱水而生成。实际的产率达95%〔20〕。

这条生产路线因产率高、过程简单在一些国家中仍在应用；但由于氢氰酸是剧毒物，需要采取特别的防护措施，因此已被更经济合理的丙烯氨氧化法所取代。

氰乙醇还能在一次操作中同时完成脱水、水解及酯化等反应而生成丙烯酸或是它的烷基酯。生产过程与由丙酮氰醇制取甲基丙烯酸酯的方法很相似，即在醇的存在下，使氰乙醇与浓硫酸共热而得：



#### 甲基丙烯酸酯

如果用较稀的硫酸，而且不加醇，则得到丙烯酸。这曾是生产丙烯酸及其酯类的标准路线，但已有（i）由丙烯的直接氧化制成；（ii）由甲醛、烯酮及醇的反应制成；（iii）由乙炔、一氧化碳及醇的反应制成等几种可与之竞争的方法。

丙烯酸和丙烯酸甲酯都是无色的液体，前者沸点140°C，后者80°C。丙烯酸甲酯与高级醇进行酯交换反应，可得到丙烯酸的高级酯。

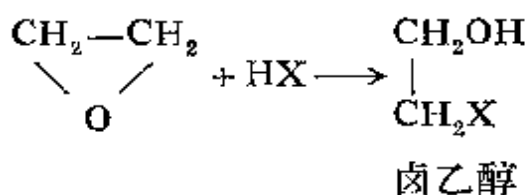
丙烯酸及其酯类在光、热、氧、臭氧及过氧化物等催化剂的作用下都很容易发生聚合。丙烯酸能溶解于水，在水溶液中进行聚合反应后，成为粘稠的溶液，中和以后，可充作乳化剂，其钠盐及铵盐的水溶液，则可作为增稠剂之用。这种聚合物在常温下仍具有很大的脆性，而当升高温度时，聚合物并不转变成高弹态即行分解，因此它的应用受到很大的限制。

在丙烯酸酯类的聚合物中，虽以聚甲基丙烯酸酯类为最重要，但丙烯酸酯类聚合物的应用，近年来也渐趋盛行。聚合的方法以乳液法为最常用，制成的乳液可供浸、刷及喷涂之用。

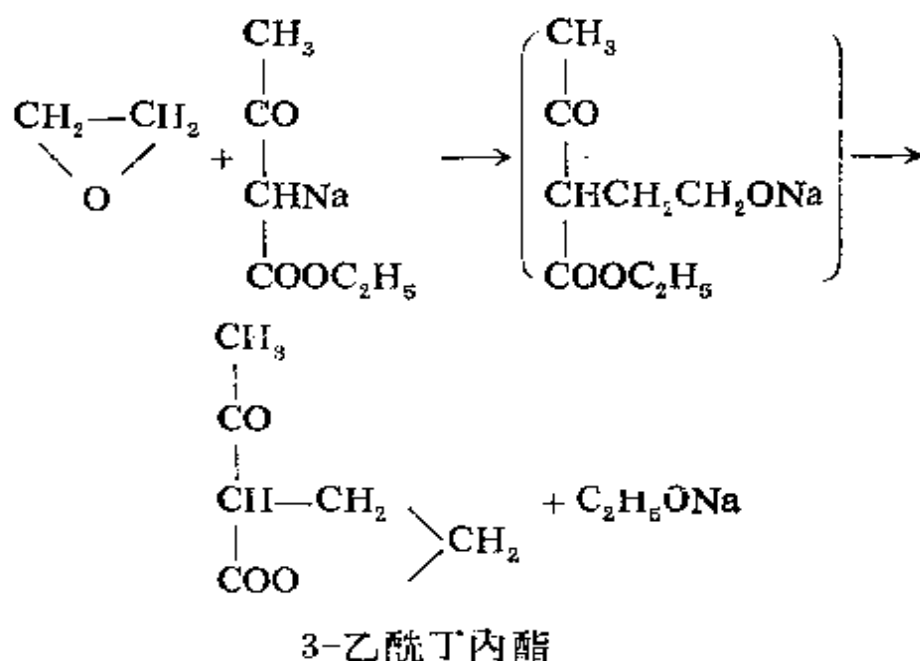
丙烯酸甲酯树脂的二氯乙烯溶液曾经一度用作安全玻璃的中间层，与醋酸纤维相竞争。这种安全玻璃因中间层薄膜不加增塑剂，在潮湿的气候下，仍能保持其原有的坚固性，所以在玻璃的边缘上，不必另加封闭层，且可随意切割。丙烯酸酯类树脂的溶液及乳化液还可用作纸类、纺织品等的胶合剂，也常用以制造漆包线，处理人造革和合成纤维以及制造防水纸

等。

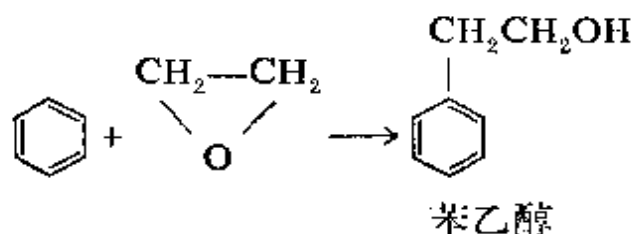
氧化乙烯与卤化氢作用生成卤乙醇的反应，是一条生产氯乙醇及溴乙醇的方便路线：



氧化乙烯在 0 °C 时与乙酰乙酸乙酯钠的醇溶液反应能生成 3-乙酰丁内酯，用作合成维生素 B<sub>1</sub> 及抗疟药剂的中间体。



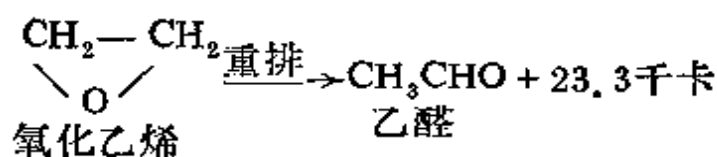
在适当的条件下，氧化乙烯也能加入烃类分子中。例如在 0 °C 及氯化铝的存在下与过量的苯作用，即生成苯乙醇，产率达 50~60%；这是一种香料化学剂。



## 五、氧化乙烯的其它反应

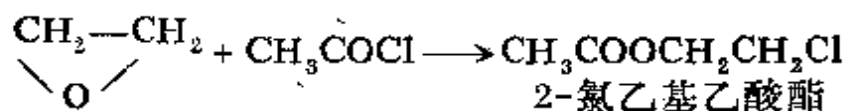
氧化乙烯转变成乙醛的异构化反应是比较有兴趣的。这个

重排作用对于氧化乙烯的同系物有着更大的意义。

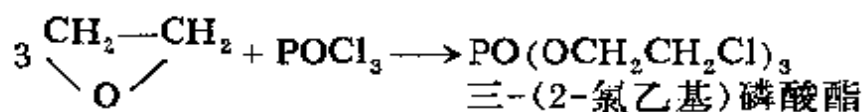


反应强烈放热，而且在任何实际的条件下都是不可逆的。异构化反应可在300~400°C时单独加热或在150~300°C及脱水催化剂如活性氧化铝或磷酸及金属磷酸盐的作用下进行。在后一种情况下，常有副产物乙二醇及其它水合物生成。

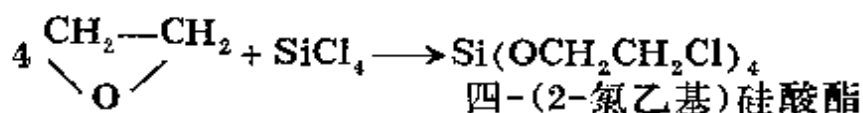
氧化乙烯与有机及无机的酰氯化化合物加成能得到2-氯乙基酯，例如：



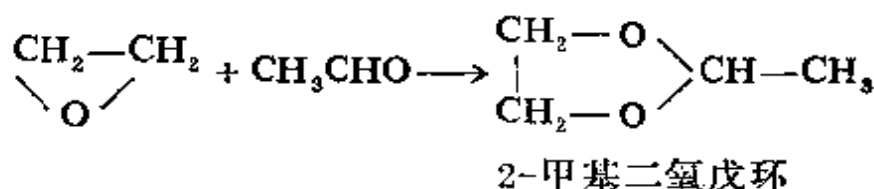
在氯化铝存在下与三氯氧磷作用，可生成三-(2-氯乙基)磷酸酯，这是一种很有用的增塑剂，



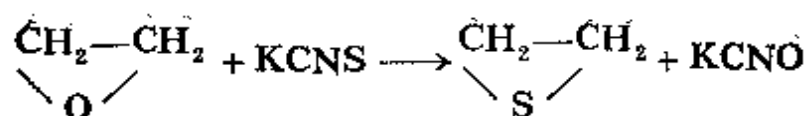
用痕量盐酸作催化剂与四氯化硅反应，可生成四-(2-氯乙基)硅酸酯：



同样，在氯化高锡存在下使氧化乙烯加入醛类及酮类分子中，可生成二氧戊环类产物。例如加入乙醛中，则生成2-甲基二氧戊环。



氧化乙烯与硫氰酸钾或硫脲的水溶液作用，分子中的氧能被硫取代而生成硫化乙烯：



硫化乙烯

硫化乙烯为沸点 55~56°C 的液体，容易聚合成聚硫乙烯  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{S})_n$ ，这是一种不溶不熔的白色粉末。织物纤维常利用这个反应，用硫化乙烯进行化学处理，借以提高织品的耐热性和耐洗性。

综上所述可以看到，氧化乙烯的反应多种多样，并能由它得到许多重要的工业用品，因此产量逐年在增长，其中最大的用量是生产乙二醇。现将氧化乙烯的主要用途及其用量百分比列于下表：

表11-5 氧化乙烯的用途及其用量

乙 二 醇	58%
表面活性剂(洗涤剂)	11%
高级二醇类	8%
乙二醇醚类	7%
乙醇胺类	6%
其它(包括增塑剂、织物处理剂、医药、合成中间体等)	10%

### § 3 高级烯烃氧化物

大多数高级氧化烯烃也能发生类似氧化乙烯的反应，但一般反应速度较慢，所得产物的亲水性也较差，因为分子中烃基所占比重较大的缘故。

#### 一、氧化丙烯的生产方法、性质及用途

##### (一) 氧化丙烯的生产方法

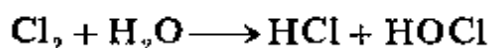
在氧化乙烯的同系物中，只有氧化丙烯已经实现工业化生产。制取的方法主要有两种：一种是通过氯丙醇的路线制成，



此法工艺较旧，另一种是借助于过氧化物的氧化制成。该法比氯丙醇法具有生产成本较低、副反应较少、产品质量较好，后处理过程较简单等优点，而且得到的副产物，也都是有经济价值的有机物。德国的多特蒙德 (Dortmund) 大学发展了一种电解法，实质上也是一种氯丙醇法，只是所需的氯气和碱液由食盐液的电解而得。它的特点是阳极电解液和阴极电解液用一种离子交换树脂制成的薄膜隔开，这种薄膜与一般的半透膜不同，只能使钠离子及氢离子等通过，而不能通过氯气及生成产物。这样两极之间的电解液就不会相互发生作用，也不会使阳极生成的氯丙醇进入碱性的阴极电解液中发生水合副反应。在研究者报导中曾对此法的特点与其它的生产方法作了相当详细的比较<sup>[21]</sup>。现将氯醇化法及过氧化物法已经工业化生产的方法简叙于下。

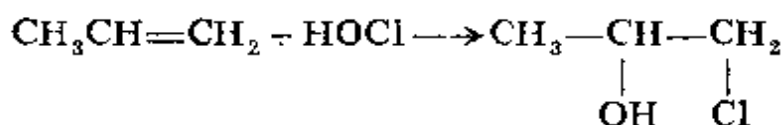
### 1. 丙烯氯醇化法

氯醇化法分两步进行：第一步先使氯和水的作用生成次氯酸：

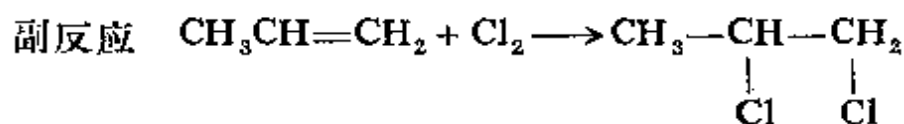


次氯酸

丙烯与次氯酸反应获得氯丙醇：



氯丙醇

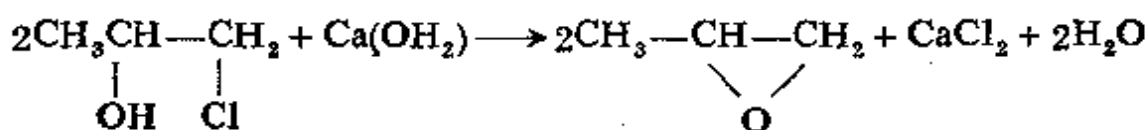


二氯丙烷

氯丙醇生产的典型条件为：温度35°C；压力常压；不需加催化剂；氯丙醇的产率90~92%，副产二氯丙烷生成量8~10%，即每生产1公斤氯丙醇约生成二氯丙烷0.1公斤。

第二步再将得到的氯丙醇用10%的石灰乳液处理，使其发

生环氧反应转变成氧化丙烯：



氧化丙烯

生成的氧化丙烯借蒸汽迅速汽提出来，以防止进一步发生水合反应形成丙二醇。氧化丙烯的产率可达95%。

氧化丙烯反应中必须注意的问题是尽可能减少丙烯与元素氯的接触。防止的办法可以采用两种措施：一是先使氯与水形成盐酸及次氯酸的平衡混合物，然后再与丙烯进行反应；在生产过程的条件下，丙烯与次氯酸的反应速度要比与氯的速度快得多；二是丙烯与氯的分子比应该调控在使离开反应系统的流出液中保持氯丙醇的含量在4~4.5%内。当然完全避免丙烯与氯的接触是不可能的，在反应中总要产生一定量的二氯丙烷，而且生成量还不算少，这是本方法的缺点之一。此外，氯醇化过程是一个放热反应，操作中也应该注意温度的控制。氯醇化法生产氧化丙烯的工艺流程示于图11-3中〔22〕。

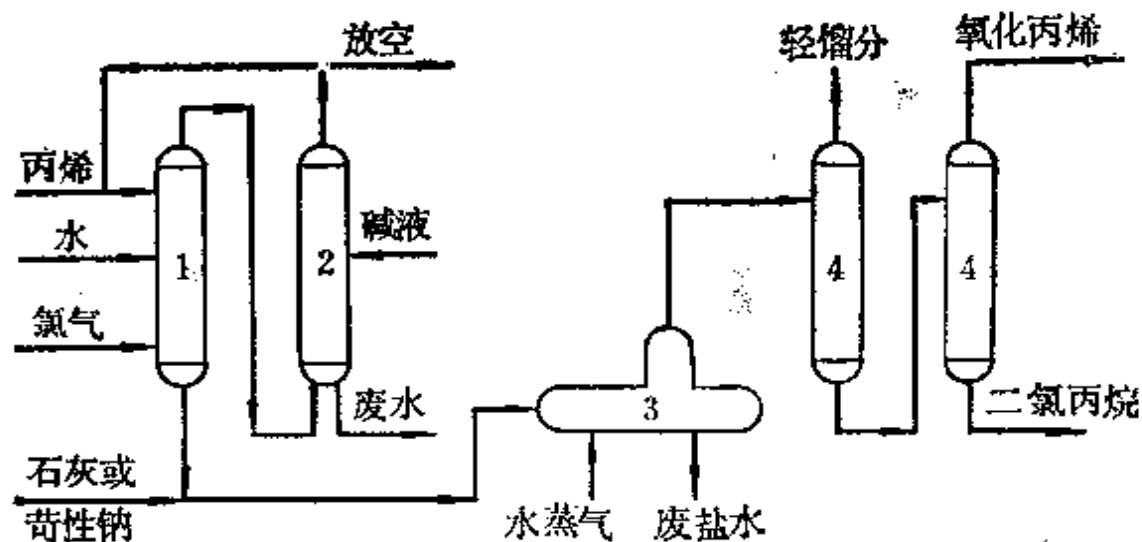


图11-3 氯醇化法生产氧化丙烯工艺流程示意图

- 1—氯醇化反应器；2—吸收塔；3—氯丙醇环氧化反应及闪蒸；  
4—氧化丙烯提纯系统

丙烯与氯气以1:1.1的分子比自底部进入充满水的反应器中，氯醇化反应在35°C及常压下进行。当反应器内的氯丙醇达到4~4.5%的浓度时，在通入丙烯和氯的同时也通入水，并开始连续出料。生成的氯丙醇自反应器底部出来，与稍过量的10%石灰乳液一同进入氯丙醇环氧化反应器，混合液受到自底部通入的直接蒸汽加热，升温至102~104°C左右，就发生环氧化反应而生成氧化丙烯。未反应的丙烯及带出的酸雾从反应器顶部逸出，送至吸收塔，用稀碱液中和酸气后，一部分放空，其余送回反应器循环使用。

环氧化反应器中生成的氧化丙烯，借直接蒸汽迅速闪蒸出来；进入氧化丙烯纯化系统，先在第一塔除去轻馏分，再进第二塔除去重馏分而得成品。

这个方法的缺点是 (i) 需用价格昂贵并具有强腐蚀性的氯气(氯的费用约占生产成本的40%)；(ii) 把有用的氯转变成没有什么经济价值的大量氯化钙稀溶液。每生产1公斤的氧化丙烯，约生成2.1公斤的氯化钙，以4~5%浓度计至少产生46公斤的稀水溶液，使后处理增加了沉重的负担。因此已逐渐被新方法所取代。

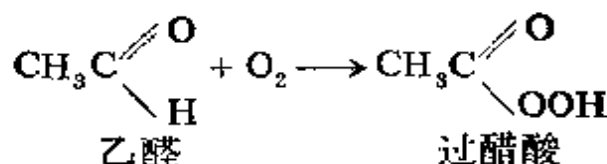
## 2. 过氧化物环氧化法

如用象氧化乙烯那样直接氧化的方法来生产氧化丙烯，生成的主要产物是丙烯醛而不是氧化丙烯。如丙烯用过氧化物来氧化，则能够得到产率相当高的氧化丙烯。

丙烯用过氧化物作载体的氧化也分两步进行。这个反应过程中，既氧化了丙烯，又氧化了制取过氧化物的原料本身，而且生成的氧化副产物都是有一定经济价值的有机物。现以过醋酸作氧化载体为例加以说明。

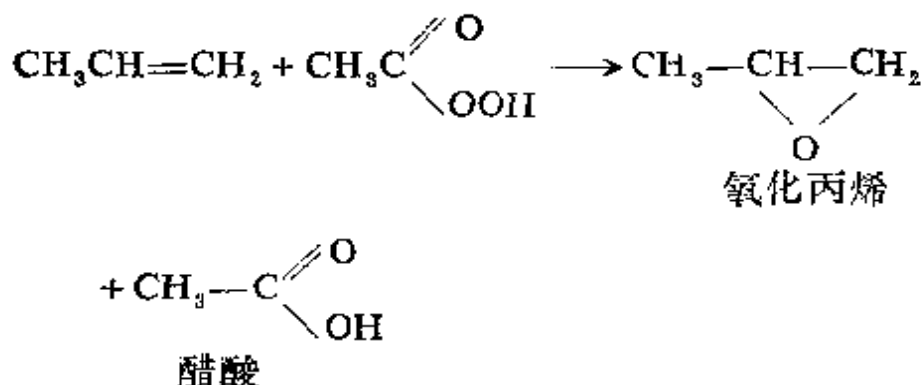
过醋酸的分子式为  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OOH} \end{array}$  由乙醛的氧化制成，它的

反应式为：



乙醛的氧化反应在乙酸乙酯溶剂中进行，反应条件为30~50°C及25~40大气压，用重金属盐例如醋酸钴作催化剂。得到的产物是过醋酸浓度约30%的乙酸乙酯溶液。

过醋酸与丙烯发生环氧化反应，生成氧化丙烯，同时也得到醋酸副产物，其反应式为：



环氧化反应的典型条件是：温度50~80°C；压力9~12大气压（表压）；不加催化剂。丙烯在该条件下的转化率达97~98%，氧化丙烯的产率则为90~92%。

乙醛氧化制过醋酸的工艺流程如图11-4所示[23]：

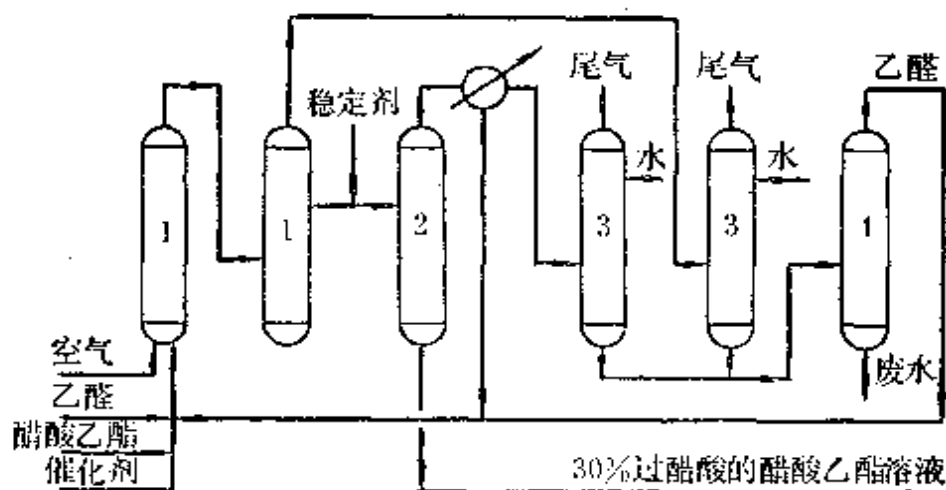


图11-4 乙醛氧化制过醋酸的工艺流程示意图

1—反应器；2—过醋酸及醋酸乙酯分馏塔；3—尾气洗涤塔；4—乙醛回收塔

乙醛、醋酸乙酯、醋酸钴催化剂及压缩空气在 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 及 $25\sim 40$ 大气压的条件下连续地进入一个装有多孔分配板的反应器中进行乙醛的氧化反应。混合液借压缩空气的搅动作用得到了充分的混合，并促使氧化反应的顺利进行。出来的反应产物经添加稳定剂后，送去减压蒸馏，塔内的真空度保持 $300\sim 500$ 毫米汞柱，以防止过醋酸产物的分解。在蒸馏过程中，未作用的乙醛从塔顶蒸出加以回收，而约含30%过醋酸的醋酸乙酯溶液则从塔底流出，直接用于丙烯的环氧化反应。

本方法的优点是采用了较高的反应温度，使过醋酸的含量保持较低的浓度，从而提高了过醋酸的产率，并能在较宽广的范围内进行安全操作。此外，从蒸馏塔底部取得过醋酸的醋酸乙酯溶液，能够直接用于下一步的环氧化反应，所含的稳定剂和催化剂，并不干扰反应的进行，这样就可以免去许多分离过程的麻烦，大大简化了丙烯环氧化的生产工艺。

生产氧化丙烯的第二步是丙烯与过醋酸间的环氧化反应，工艺流程如图11-5所示<sup>[24]</sup>。

丙烯和含有30%过醋酸及10~15%醋酸的醋酸乙酯溶液在

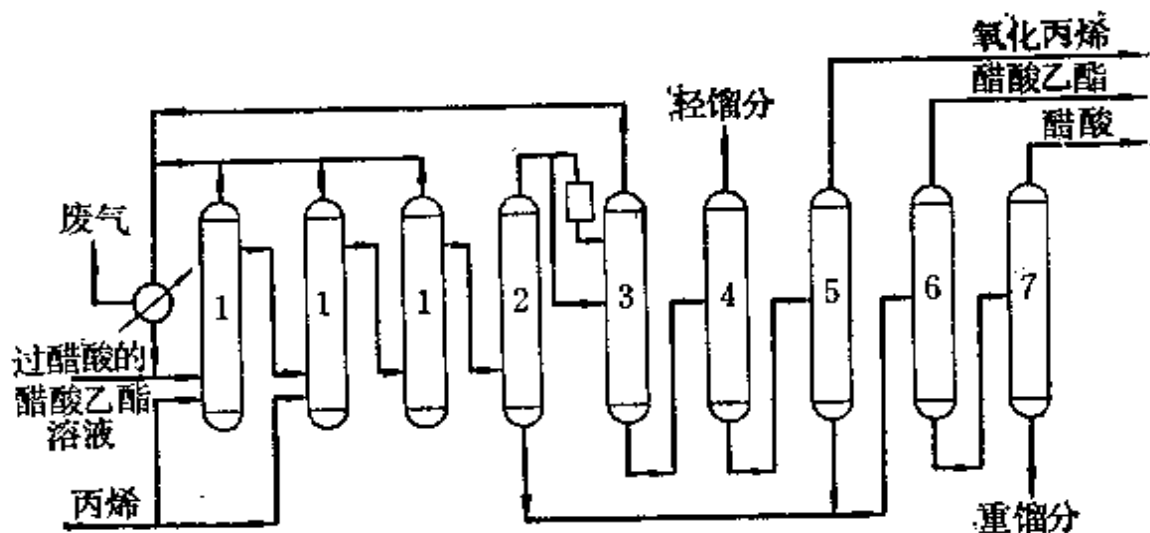


图11-5 由丙烯及过醋酸制取氧化丙烯的工艺流程

- 1—反应塔；2—汽提塔；3—脱丙烯塔；4—脱轻馏分塔；  
5—氧化乙烯塔；6—溶剂回收塔；7—醋酸塔

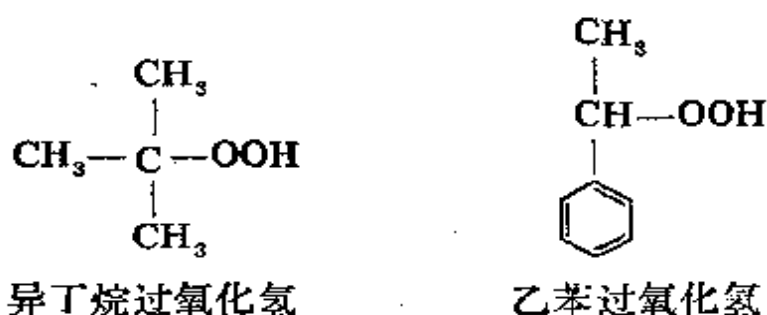
50~80°C及9~12大气压的条件下连续地送入由三个反应器串联组成的反应系统中，使丙烯与过醋酸充分发生环氧化反应。在2~3小时内，约有97~98%的过醋酸与丙烯作用生成氧化丙烯，将反应产物导入汽提塔内，在1.3~5公斤/厘米<sup>2</sup>的压力下进行蒸馏，从顶部蒸出丙烯和氧化丙烯，并在塔底得到醋酸和醋酸乙酯的混合液。塔顶馏出物借冷却及压缩使之液化后进入12~15大气压下进行操作的脱丙烯塔，在这里分离出未反应的丙烯，并循环回到第一个反应器。塔底的粗氧化丙烯进脱轻馏分塔，除去轻馏分杂质后，再进氧化丙烯塔精制以得成品。

氧化丙烯塔底的高沸物与前面汽提塔的釜液合并，一同送入溶剂回收塔，从塔顶回收醋酸乙酯溶剂，塔底残液中主要是醋酸，可送至醋酸塔进行提纯。

上述生产过程所用的反应器是鼓泡型设备，具有传热系数高、生产能力大、操作安全等优点，氧化丙烯的产率达90%以上，副产物的生成量也较少。有关氧化丙烯生产的详细情况，可查阅本章的参考文献[25]。

### 3. 其它环氧化方法

丙烯的环氧化反应也可采用其它的过氧化物。环氧乙烷(Oxirane)法就是选用异丁烷过氧化氢或乙苯过氧化氢，其结构如下：



至于选用哪一种过氧化物，这主要取决于原料是否价廉易得和副产物的需要程度而定。过氧化物通常在125~130°C及3~4大气压（表压）时借空气的氧化制成[26]。以乙苯过

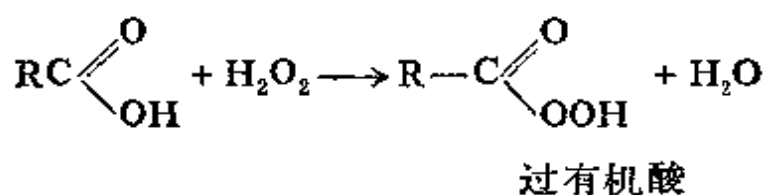
氧化氢作为丙烯环氧化剂的反应，则在下述条件下进行：温度 80~130°C，压力 35~40 大气压（表压），钼化合物催化剂，转化率丙烯22%，乙苯过氧化氢98%，选择性丙烯95%，乙苯过氧化氢80~90%。

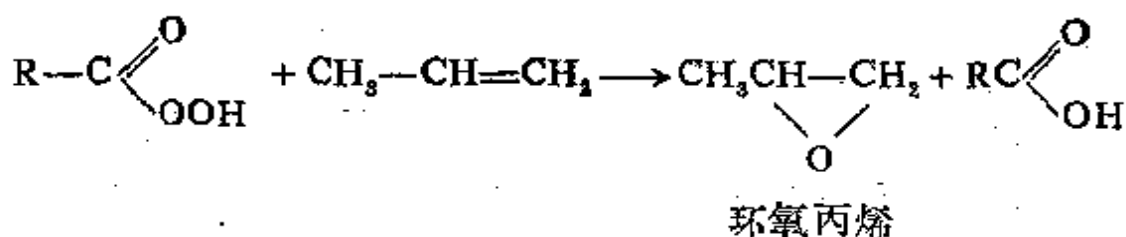
用于环氧化反应的催化剂以六羰基钼及羟乙酰丙酮酸钼的配价化合物较为有效<sup>[27]</sup>，也可用钼、钨、铬、钒等过渡金属的离子作催化剂。表11-5列出了几种常用的过氧化物和过氧化氢物以及由之生成的副产物和可能得到的衍生物。

表11-6 各种实际应用或可能采用的过氧化物或过氧化氢物

过氧化物	分子式	制取原料	环氧化反应副产物	能由之生成的衍生物
过醋酸	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OOH} \end{array}$	乙醛	醋酸	—
过异丁酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OOH} \end{array}$	异丁醛	异丁酸	甲基丙烯酸酯
异丁烷过氧化氢	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOH}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	异丁烷	叔丁醇	异丁烯
乙苯过氧化氢	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{OOH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	乙苯	甲基苯甲醇	苯乙烯
异戊烷过氧化氢	$(\text{CH}_3)_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{OOH} \end{array}$ $\quad \quad \quad \text{H}$	异戊烷	异戊醇	异戊烯
异丙烷过氧化氢	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OOH}$	丙烷	丙醇	异丙醇

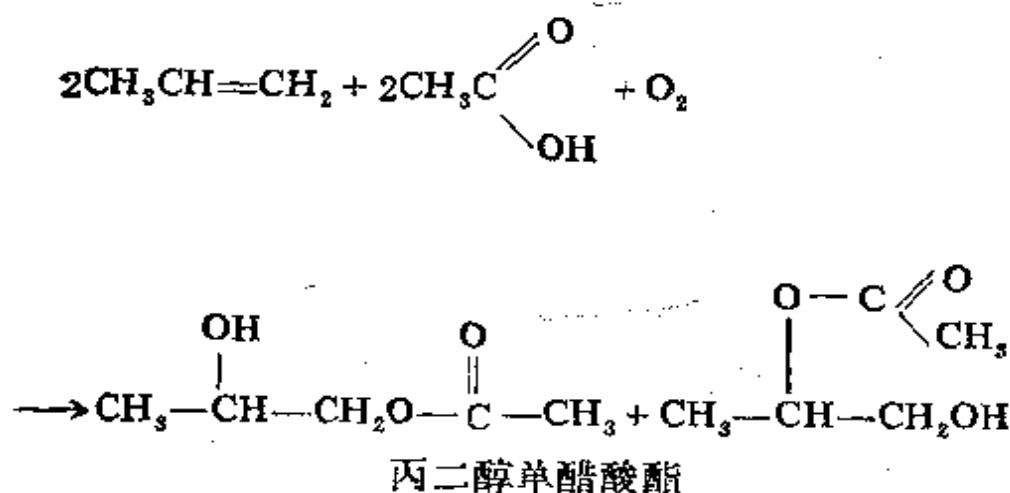
丙烯环氧化时所需的过酸类，有时也可选取有机酸为原料，并用过氧化氢使其在反应体系中就地形成过氧化物，以与丙烯相作用。恢复原态的有机酸循环回到反应器，重新进行过氧化反应<sup>[28]</sup>。





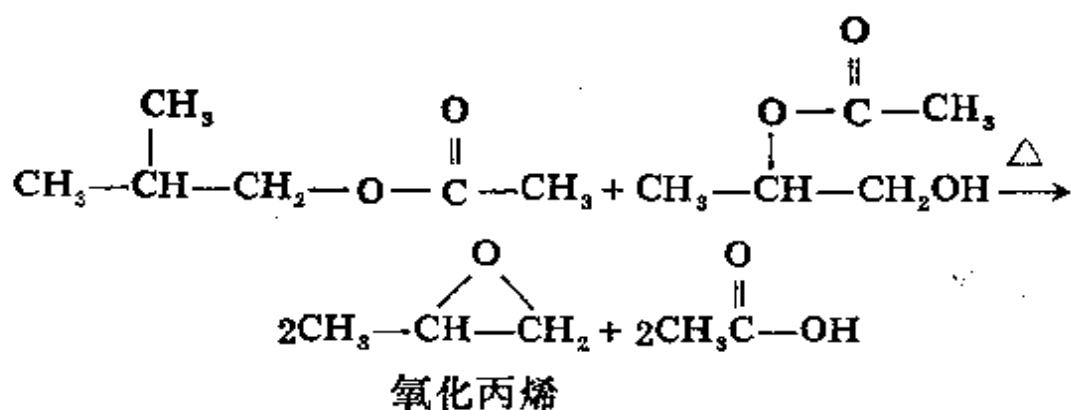
过氧化氢在含有砷化合物的二氧己环中及90°C的温度下，能直接使丙烯转变成氧化丙烯<sup>[29]</sup>。转化率及选择性可达85%以上。同样的砷催化剂在四氰基乙烯 (NC)<sub>2</sub>C=C(CN)<sub>2</sub> 及乙酸乙酯溶剂中，也能用氧直接使丙烯发生环氧化反应。其反应条件为：温度150°C，压力58大气压；转化率和选择性分别为48%及52%。

专利文献中曾描述了一个生产氧化丙烯的两步法<sup>[30]</sup>。第一步丙烯先在醋酸中发生液相氧化形成丙二醇单醋酸酯的混合物。



反应在65°C、5大气压及PdCl<sub>2</sub>/LiNO<sub>3</sub>催化剂存在下进行，转化率72%，选择性74%。得到的丙二醇醋酸酯混合物再经热解，就生成氧化丙烯及醋酸，后者回到液相氧化器循环使用。热解条件为：温度400°C；压力常压；载在刚玉上的醋酸钾催化剂；转化率31%；选择性：氧化丙烯77%，丙醛15%，丙酮8%。副产物丙醛和丙酮都是很有用的有机物，对过程的经济指标来说，并不是一个严重的负担。



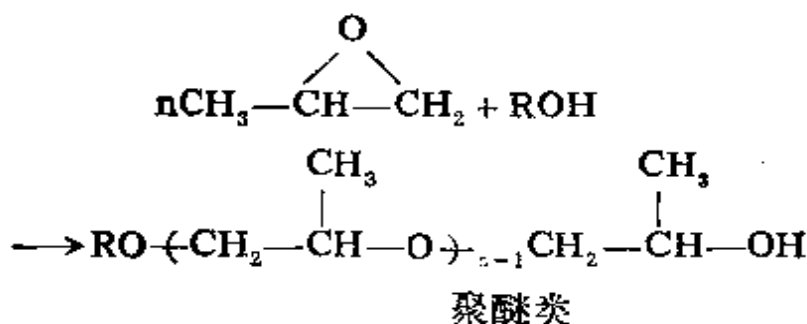


## (二) 氧化丙烯的主要性质及其用途

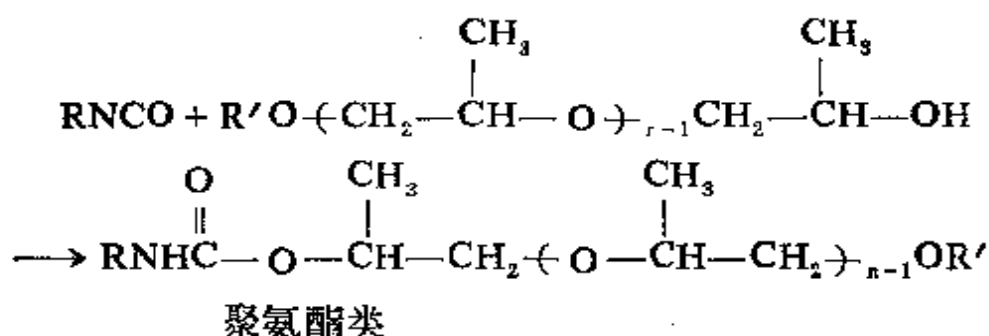
氧化丙烯为无色液体，稍带醚香气味，沸点  $34^\circ\text{C}$ ；比重 0.8304；溶于水、醇及醚中。具有中等毒性，空气中的容许浓度 100 ppm。它非常容易燃烧，与空气混合物的爆炸极限为 2 ~ 22% (体)。

氧化丙烯最大的工业用途是作为制取聚醚类的原料。这类聚醚化合物常在聚氨酯树脂的生产中代替价格昂贵的聚酯类（例如代替由甘油及己二酸缩聚而得的聚酯）。

氧化丙烯也能发生各种缩聚反应。如与醇作用，则生成下列通式的聚醚类：



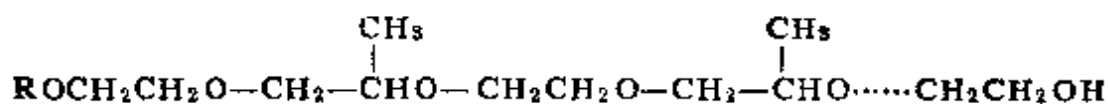
当  $n$  值很大时，得到的产物是一类不溶于水、粘度指数很高的润滑油。这些聚醚类很容易与异氰酸酯反应而形成聚氨酯类树脂，其性能可与聚酯类制得的产品相媲美，因而获得了很快的发展，在氧化丙烯的用量中占总量的一半以上。异氰酸酯与聚醚分子中羟基间的反应如下：



聚醚类一般多由氧化丙烯与一种多元醇如甘油或三羟甲基丙烷作用而得；两者的分子比大致是20：1，即每20个氧化丙烯分子与1个多元醇分子相结合，用碱作催化剂。

聚氨酯树脂特别是聚氨酯泡沫塑料，因具有耐热性高、绝缘性能好、对水及许多化学药品的作用稳定、成型方便等优点，同时这类树脂还与金属及其它材料有着良好的粘结能力，由此所形成的粘合体的强度高、质量轻、绝缘性能和隔音性能也很好，广泛用于建筑业、飞机工业、造船工业、汽车工业、电气工业中；也大量用作绝热、隔音、电绝缘的材料以及制造各种工具和家具等；其中软泡沫塑料还用作地毯、衬垫、毛刷等日常生活用品。

醇与氧化乙烯及氧化丙烯的混合物缩合，能得到一类高粘度指数的水溶性润滑油，其中某些产品还是很好的刹车油。制备的一般方法是使氧化乙烯、氧化丙烯和醇类在80~160°C及1~4大气压的条件下进行反应而生成。这些生成物由相互交替的乙氧基和丙氧基的多缩二醇类所组成：



类似的缩合物也可直接由氧化乙烯及氧化丙烯制成。适当调节两者的分子比及其总链长，能够得到固态非离子型洗涤剂。

借助于碳酸锆和水或氧化锌和异丙氧化铝的催化体系，氧化丙烯还能与不饱和烃的氧化物，例如丁二烯一氧化物或丙烯基缩水甘油醚等共聚而获得一系列的橡胶类物。这类橡胶具有

很好的低温挠度和耐油、耐臭氧的特性。它们的生产工艺上主要是催化体系的效率还不够理想，共聚单体的价格也比较昂贵，因而影响了它们的工业化生产。

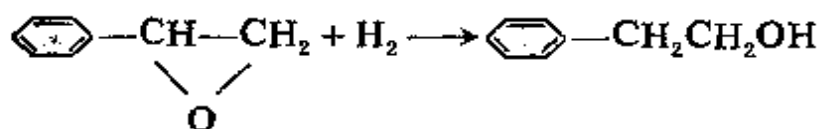
氧化丙烯另一种重要的用途是制取丙二醇。丙二醇主要用作不饱和聚酯类树脂的中间体；丙二醇需用量的增大，就因为不饱和聚酯类树脂在制造汽车配件、船体、建筑板材、运动器械等方面的需求不断增加的缘故。丙二醇还可用作增塑剂、刹车油、增湿剂、化妆品及油墨添加剂等。

氧化丙烯的其它用途包括：合成甘油的生产，制取洗涤剂中用作泡沫增加剂和泡沫稳定剂的异丙醇胺以及用于气体处理和有机合成的碳酸丙烯酯等。

## 二、其它高级氧化烯烃

氧化正丁烯、氧化异丁烯及更高级的氧化烯烃也可借通常的氯醇法制得，但目前在工业上还没有显示出它们的重要性，只是在某些场合中用作有机合成中间体及氯化氢脱除剂。

氧化苯乙烯借氯醇法或环氧化法由苯乙烯制成，在25°C、5大气压及雷氏镍催化剂的存在下，氧化苯乙烯能氢化成苯乙醇，



氧化苯乙烯

苯乙醇

氧化烯烃中最重要的取代物是环氧氯丙烷， $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$ ，

它是生产环氧树脂的主要单体之一，也是通过丙烯氯路线合成甘油的一个组成部分；它的生产方法及其用途已在第九章叙述。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] B.P. 518,823; B.P. 490,123.
- [ 2 ] Hydrocarbon processing, 55( 3 ), 73~77(1976).
- [ 3 ] ibid 57( 4 ), 154(1978).
- [ 4 ] ibid 54(11), 146(1975).
- [ 5 ] ibid 55( 3 ), 78(1976).
- [ 6 ] ibid 56( 5 ), 175(1977).
- [ 7 ] ibid 56( 6 ), 155(1977).
- [ 8 ] B.I.O.S. 1059.
- [ 9 ] B.I.O.S. 776.
- [10] The Oil and gas J. June 13, 1977, p.23.
- [11] Brounstein, "Trends in Petroleum Technology" Petroleum Publishing Co., Tulsa, Okla 1976, pp. 153~154.
- [12] Hyd.proc. 55( 6 ), 109~113(1976).
- [13] B. P. 1,182,273; Hyd. proc. 56(10), 153~163 (1977).
- [14] Hyd.proc. 56( 5 ), 175~179(1977).
- [15] J.L.Moilliet et al., "Surface Activity" Spon, 2nd Edition, 1961.
- [16] I.C.I.B.P. 439,880.
- [17] 1975 Petrochemical Handbook, Hyd.proc.54(11), 137(1975).
- [18] Hyd.proc. 56( 5 ), 191~196(1977).
- [19] Chem.Trade J. May 20, 1965, p.612.
- [20] Hyd.proc.and Pet.Ref., July 1961, p.145.
- [21] ibid 57(11), 105~113(1978).
- [22] ibid 52(11), 99~108(1973).
- [23] ibid 55( 7 ), 102~104(1976).

- [24] 1977 Petrochem. Handbook, Hyd. proc. 56(11),  
p.221.
- [25] U.S.P. 3,663,574; 3,654,094.  
B.P. 1,252,330; 1,283,619.  
F.P. 2,008,308; 2,039,760.
- [26] Brounstein A.M. "Trends in Petrochem. Technology"  
petroleum publishing CO. Tulsa, Okla 1976, p.163.
- [27] Hyd.proc. 52(1), 99~108(1973).
- [28] Chem. Week June 8, 1977, p.39.
- [29] CHEMTECH. 7(9), 536(1977); U.S.P. 3,993,673.
- [30] ibid 6(4), 219(1976); B.P. 1,124,862.

## 第十二章 二烯烃类

工业上重要的二烯烃是共轭1,3-二烯烃,其中又以1,3-丁二烯为最重要。这类二烯烃既能自行聚合,又能与其它单体共聚形成各种性能优良的合成橡胶,特别在耐油性、耐氧化性等方面,非天然橡胶所能及,在工业上占有重要的地位。

### §1 丁二烯的性质、来源及用途

丁二烯在常温常压下是一种具有芳香气味的无色气体,非常容易液化。液态丁二烯比重 $0.6211(d_4^{20})$ ,沸点 $-4.41^{\circ}\text{C}$ ;易溶于醇及醚而不溶于水。气态丁二烯在氧的存在下非常容易聚合,并可能形成爆炸性的过氧化物,因在运输及贮存过程中,必须添加阻聚剂。常用的阻聚剂有二丁胺或苯基 $\beta$ -萘胺。丁二烯一般在加压下贮存或置于 $0^{\circ}\text{C}$ 以下的保温槽中。

丁二烯的来源主要有下面几种:(i)以石油为原料的生产路线;(ii)以乙醇为原料的生产路线;(iii)以乙炔为原料的生产路线。

乙醇的生产路线基本上已放弃不用。目前从石脑油或其它液态烃裂解制取乙烯的 $\text{C}_4$ 馏分中提取丁二烯的比重越来越大;正丁烷及正丁烯的脱氢来制取丁二烯也是发展方向。还有以乙炔为原料的两条途径:一条是先由乙炔制成乙醛,然后通过1,3-丁二醇的脱水生成丁二烯;另一条则是通过丁炔二醇及1,4-丁二醇制成。本章重点讲石油来源的生产路线。

丁二烯是多种合成橡胶和工程塑料的基础,如:丁二烯在特种催化剂作用下定向聚合生成顺丁橡胶;与苯乙烯共聚生成丁苯橡胶;与丙烯腈共聚生成丁腈橡胶以及与苯乙烯、丙烯腈

三元共聚生成的ABS工程塑料。此外，丁二烯还可用来生产氯丁橡胶、合成蒽醌及其它有机产品。

## § 2 石油路线制丁二烯

通常液态烃的高温裂解总会有一定数量的丁二烯生成。各种烃类容易形成丁二烯的程度随着下列的次序而递减，即：不饱和和环烷烃>环烷烃>烯烃>烷烃>芳烃。产生丁二烯的条件是温度高于600°C和接触时间短于1秒。延长接触时间将发生二次反应，从而导致丁二烯的分解或参与构成芳烃的反应。

克劳斯 (Kraus) 等曾对下列六碳原子的烃类分别加以热解。每种烃的热解条件都是760°C和0.5秒，并按烃重的50%加入水蒸气，得到的结果如表12-1所示[1]。

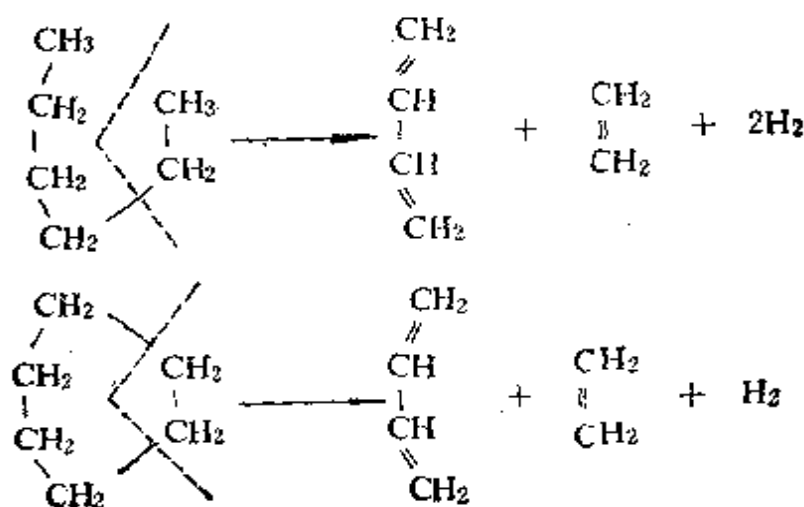
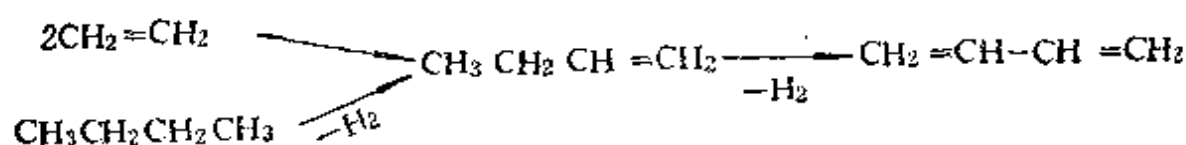
表12-1 烃类热解产物的组成  
热解条件：温度760°C，接触时间0.5秒

烃类名称	转化率，%	甲烷	乙烯	丙烯	丁二烯	丁烯
2,3-二甲基丁烯	92	246	100	132.3	12.6	32.8
正己烷	88	62.1	100	30.8	5.2	6.2
2-甲基戊烷	79	106.5	100	77.7	9.0	32.0
环己烷	59	27.9	100	19.6	40.3	4.7
甲基环戊烷	28	90.4	100	119.5	22.1	29.8

注：表中所列各种热解产物的数据为相应100克分子乙烯的克分子数。

埃格洛夫 (Egloff) 及赫尔斯 (Hulls) 等提出[2]，C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>及C<sub>6</sub>烃具有比其它烃类容易生成丁二烯的倾向；他们认为，在热解过程中，丁二烯可能是通过下列任何一种途径形成的：

(i) 乙烯的聚合；(ii) 直链C<sub>4</sub>烃类的脱氢；(iii) 直链或环链C<sub>6</sub>烃类的断裂及脱氢。



从表12-1中看到，环己烷能获得最好的结果。在反应式中还可以看到，除了乙烯的聚合反应外，其它反应都是热解产物的克分子数大于原料烃的克分子数，也就是说，在反应过程中，总的克分子数是增加的。因此在常压或减压下进行热解，有利于丁二烯的生成。

基于环己烷是制取丁二烯最适宜的液态烃，伯格(Besg)等[8]曾选取了一种环烷油的低沸点馏分作为裂解原料，该馏分中约含50%环己烷(其中也包括甲基环戊烷)。裂解过程在最佳条件下进行，即温度850°C，接触时间0.2~0.3秒，添加水蒸气量为原料烃重的50%，这时丁二烯的产率可达27%。当然通常液态烃的高温热解，不可能达到这样高的产率，目前主要由液态烃裂解制乙烯时副产的C<sub>4</sub>馏分中提供。这种C<sub>4</sub>馏分的数量和组成，因液态烃原料及裂解方法的不同而有所差别，但它们有一个共同的特点是烯烃的含量较高，并含有一定数量的丁二烯。虽然含量只有百分之几，但由于乙烯的产量不断增长，液态烃裂解的数量很大，副产丁二烯的总量还是非常可观的。

另一种生产丁二烯的路线是借正丁烷或正丁烯的催化脱氢



制得。由丁烷脱氢制丁二烯的方法可以分两步进行，即第一步先脱氢得丁烯，然后进一步脱氢生成丁二烯；也可以由丁烷一步生成丁二烯。

### 一、从石油裂解气的C<sub>4</sub>馏分中提取丁二烯

在石油高温裂解制取乙烯时，常副产C<sub>4</sub>馏分，其中丁二烯的含量可达30~40%。C<sub>4</sub>馏分中各种组分的%（重）及其沸点如表12-2所示。

表12-2 石油裂解气C<sub>4</sub>馏分中各种组分的%（重）及其沸点

组 分	闪蒸油	轻 油	煤柴油	沸 点 °C
	砂子炉裂解	管式炉裂解	管式炉裂解	
总C <sub>3</sub>	1.0	2.0	0.5	—
异丁烷	2.9	2.5	} 0.2	-11.73
正丁烷	5.7	13.5		-0.50
异丁烯	16.0	16.0	23.0	-6.90
丁烯-[1]	17.2	17.2	24.3	-6.26
丁二烯-[1,3]	40.0	35.0	40.1	-4.4
反丁烯-[2]	8.0	6.0	} 8.0	+0.88
顺丁烯-[2]	7.0	5.0		+3.72
总C <sub>4</sub> 炔烃	0.4	0.5	1.0	—
总C <sub>5</sub>	1.0	2.5	1.0	—

从表中可以看到C<sub>4</sub>馏分中各组分的沸点非常接近，用普通的精馏方法很难把丁二烯分开，必须采取萃取精馏的方法，或是基于不同反应活性的化学方法，方能分离。常用的方法是以乙腈为溶剂的萃取蒸馏和醋酸铜铵水溶液的吸收法。

#### （一）萃取蒸馏

萃取蒸馏的基本原理已在第二章中叙述。它是在混合液中加入第三种组分（也称溶剂），使被分离组分的相对挥发度差值增大，从而达到有效的分离。用于C<sub>4</sub>馏分萃取蒸馏的溶剂主要有：糠醛、乙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷

等，此中以乙腈最为常用。选取乙腈作为萃取蒸馏的溶剂，既可实现 $C_4$ 烷烃与 $C_4$ 烯烃的分离，又可实现单烯烃与二烯烃的分离，其效率比早期常用的糠醛好得多。在 $C_4$ 馏分中加入含水20%的乙腈，可使各组分的相对挥发度变得很有规律，即丁烷>丁烯>丁二烯，而且相对挥发度的差值也较大，使分离过程大为简化。它们的变化值如表12-3所示。

表12-3  $C_4$ 烃类加入乙腈水溶液后相对挥发度的变化值

化 合 物	未加溶剂前	加入含水20%的乙腈后
异 丁 烷	1.11	2.68
正 丁 烷	0.87	2.20
异 丁 烯	1.08	1.67
丁 烯-1	1.03	1.61
反丁烯-2	0.85	1.43
正丁烯-2	0.78	1.38
丁 二 烯	1.00(基准组分)	1.00

当 $C_4$ 混合物在乙腈水溶液的存在下进行蒸馏时，丁二烯优先溶解在溶剂中，于是将丁二烯溶液从蒸馏塔的底部引出送至汽提塔，从塔顶蒸出丁二烯，经过脱除轻馏分及重馏分进行提纯以得精品。汽提塔底部的乙腈液回到萃取蒸馏塔循环使用。采用这个方法时可以免去萃取蒸馏前分离 $C_4$ 炔烃的过程，因为溶剂的高选择性足以获得纯度相当满意的丁二烯。典型的工艺流程示于图12-1中。

从裂解车间送来的 $C_4$ 馏分，经脱 $C_3$ 塔及脱 $C_5$ 塔分别除去 $C_3$ 和 $C_5$ 馏分后，送至丁二烯萃取蒸馏塔，顶部加入含水乙腈溶剂，经过萃取蒸馏的分离，丁烷及丁烯从塔顶出来送至水洗塔，溶于乙腈的丁二烯及少量杂质从塔底排出，进入丁二烯汽提塔，在这里丁二烯从乙腈中蒸出，作为塔顶馏分顺次送往脱轻馏分塔及丁二烯精馏塔进行丁二烯的精制。乙腈釜液与萃取蒸馏塔的丁烷、丁烯馏分一同送入水洗塔，顶部用水喷淋，将丁烷、丁烯中夹带的少量乙腈冲洗下来，丁烷、丁烯从塔顶排出，底部水

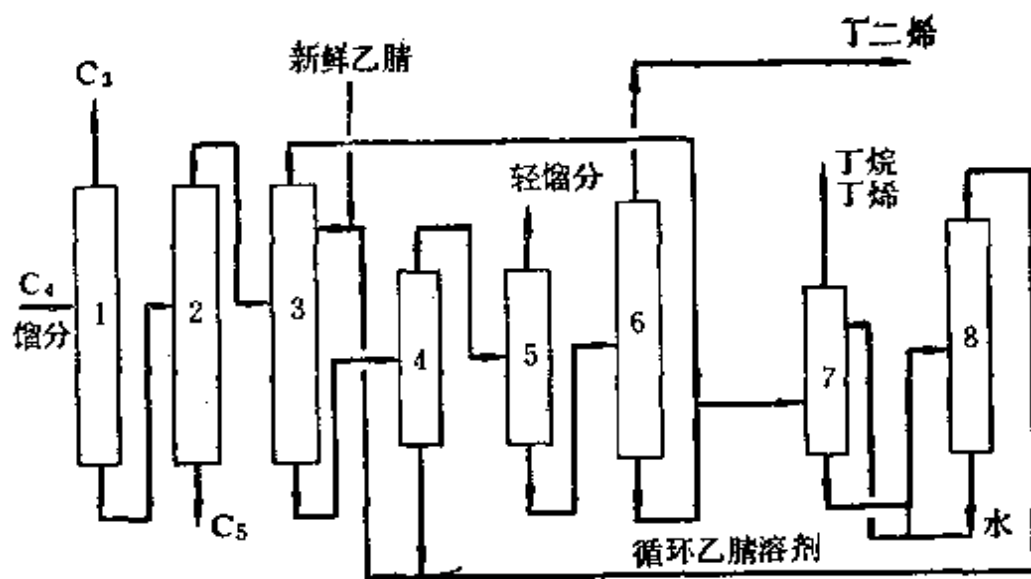


图12-1 乙腈法提取丁二烯的工艺流程示意图

1—脱C<sub>3</sub>塔；2—脱C<sub>5</sub>塔；3—丁二烯萃取精馏塔；4—汽提塔；5—脱轻馏分塔；6—丁二烯精馏塔；7—水洗塔；8—乙腈回收塔

洗液送往乙腈回收塔。回收的乙腈返回萃取蒸馏塔循环使用。塔釜排出的水经热交换器冷却后，一部分弃去，其余部分送回水洗塔作为喷淋水之用。

以乙腈作溶剂的萃取蒸馏，技术比较成熟，丁二烯的纯度高于99%，丁二烯回收率达95%以上。同时由于乙腈溶剂的选择性能好，对化学作用稳定，毒性不大，不腐蚀碳钢材料，因此消耗蒸汽少，基建投资及动力、维修费较省，兼以乙腈是生产丙烯腈时的副产物，价廉易得，所以在工业上广泛被采用。它的缺点是沸点较低，损耗较大，对丁二烯与丁烯〔2〕的分离还有一定困难，尚待研究改进。影响乙腈萃取蒸馏的因素：

### 1. 溶剂的用量及其浓度

在萃取蒸馏过程中，由于所用溶剂的挥发性比物料的挥发性低得多，而且用量较大，所以在塔内基本上维持一个固定浓度值，称为溶剂恒定浓度 $x_s$ 或简称溶剂浓度。实践表明，恒定浓度 $x_s$ 增大时，溶剂选择性明显提高。从这个角度出发，显然

$x_s$ 越高，分离效率越好。但另一方面，如 $x_s$ 过大则造成设备投资及操作费用大大增加，经济效果变差，所以 $x_s$ 也应有一定限制。在实际生产中，一般 $x_s$ 控制在80%左右。

## 2. 回流比

在通常的精馏过程中，当进料量一定和其它条件不变的情况下，适当地增加回流比能够提高分离的效果；但在萃取蒸馏中，增加回流比有时反而会降低分离效果，这是因为增加回流比后，将使塔板上溶剂的恒定浓度 $x_s$ 下降，从而被分离组分的相对挥发度也随之降低。事实上萃取蒸馏中回流液的作用只是为了维持各塔板上的物料平衡，保证相邻塔板间各组分的浓度差，使操作得以连续进行。因此实际操作的回流比仅较最小回流比大3~5倍即可，一般控制在3.5左右。在溶剂为冷液进料的情况下，因塔内已有相当量的由冷凝产生的内回流，此时回流比甚至可以低于3.0。

## 3. 溶剂-烃液比

当进料量一定时，溶剂与烃液的分子比直接影响到溶剂恒定浓度的大小。在萃取蒸馏中，它是稳定操作的主要因素，其比值一般控制在10左右，可见加入溶剂量是比较大的。此外，溶剂的沸点比烃液的沸点高得多，在萃取蒸馏塔所需的总热量中，溶剂的热量占很大比例，约占整个热负荷的三分之一；溶剂进料量及料温的微小变化，往往就会引起操作条件的波动，影响产品质量。因此溶剂的流量及其温度必须严格控制。

## 4. 溶剂温度

在萃取蒸馏中，溶剂的进塔温度是一个重要因素，一般是高于塔顶温度，而低于进料板温度。如温度过高，易引起塔顶溶剂的挥发损失增大，塔顶馏分中丁二烯含量增多；温度过低又可能导致塔釜产品不合格，或由于蒸汽冷凝量过大造成塔内 $C_4$ 烃大量积聚，严重时甚至会造成超负荷而无法操作。对于乙腈溶剂来说，一般控制在76°C左右。

## 5. 溶剂含水量

在乙腈溶剂中，如果含有少量水分，常能提高分离效果，这是因为溶剂中加入适量水分后，增大了溶剂的极性，提高溶剂对C<sub>4</sub>烃分子的极化能力，增加相对活度系数的比值，导致相对挥发度加大。同时，溶剂中加水后，乙腈以共沸物的形式存在，使其沸点下降，从而降低操作温度，并减少丁二烯的热聚合作用。但另一方面，考虑到乙腈中含水量增多会降低对烃类的溶解度，使塔内溶剂与烃类分层，破坏萃取蒸馏的分离效果。因此含水量应适当，一般为6~10%。

## (二) 醋酸铜铵液的化学吸收法

当丁二烯或含有丁二烯的混合气通过醋酸亚铜铵的氨水溶液时，丁二烯易与铜盐形成可溶性的复合物，而烷烃与铜盐则几乎不起作用，烯烃与铜盐的反应也很慢，只有丁二烯的0.1~0.02，因此可利用来从C<sub>4</sub>馏分中分离出丁二烯。各种C<sub>4</sub>烃类在醋酸亚铜铵中的溶解度如表12-4所示：

表12-4 C<sub>4</sub>烃类在醋酸亚铜铵中的溶解度  
(温度，0°C；烃分压，0.5大气压；铜铵液浓度，3克分子/升)

C <sub>4</sub> 烃	分子式	溶解度
异丁烯	$(CH_3)_2C=CH_2$	0.02
丁烯-1	$CH_3CH_2CH=CH_2$	0.07
顺丁烯-2	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH \end{array}$	0.028
反丁烯-2	$\begin{array}{c} CH_3CH \\   \\ CH-CH_3 \end{array}$	0.013
丁二烯-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	0.7
丁二烯-1,2	$CH_3CH=C=CH_2$	1.15

醋酸亚铜铵吸收液是在不断吹入空气的情况下，使铜溶解于醋酸铵的氨液中制得的，其中一价铜的浓度约为3~3.5克分子/升。氨在溶液中有显著的分压，因此在使用这种溶液时，应有回收氨和能使氨重新利用的设备。C<sub>4</sub>馏分中含有炔烃是不

允许的，必须预先将其除尽，以免生成有爆炸危险的炔烃铜。该溶液能定量地吸收丁二烯，对碳钢不起作用，这就使设备的制造大为简化。特别值得指出的是，形成的复合物以溶液的状态存在于氨液中，遇热即分解放出丁二烯，这就有可能实现连续的分。正由于这个原因，迄今仍在工业中广泛被采用。

分离过程大致如下：含丁二烯的  $C_4$  气流在多级吸收-解吸系统中与醋酸铜铵液逆流接触。吸收液须经预冷，在吸收过程中渐次升温，以达到逐步解吸的目的。最初解吸出来的气体循环回到吸收系统中，以后提出的丁二烯首先洗净含有的氨，然后借精馏法进行提纯。得到的丁二烯可以达到 99% 左右的纯度，主要的杂质是含有痕量的丁烯类、丁烷类和丁二烯-(1,2)。

## 二、正丁烯脱氢制丁二烯

正丁烯是炼油厂加工石油时的副产物，也可借正丁烷的催化脱氢制得。由正丁烯脱氢制丁二烯的过程与正丁烷的脱氢很相似；它也是一个吸热反应，也用同样类型的催化剂，只是需要较高的温度才能得到平衡混合物。平衡常数对温度的关系如图 12-2 所示〔4〕。

在 1 大气压和 0.1 大气压时的热脱氢平衡转化率，与丁二烯在平衡时的百分比含量列于表 12-5。从表中看出，降低压力和升高温度有利于丁二烯的生成。但温度也有一个上限，其

值大致在  $700^{\circ}\text{C}$  左右，超过这个上限，就有可能发生正丁烯的分解和丁二烯的聚合及碳化。因此在实际操作中，温度一般选择

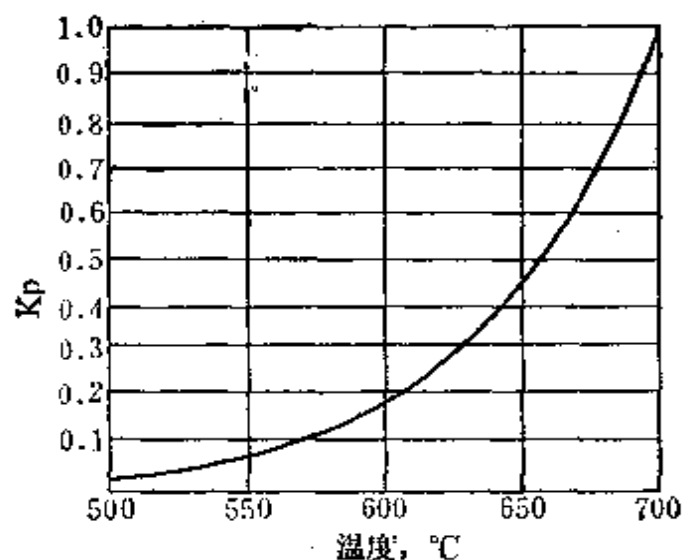


图12-2 由正丁烯制丁二烯时平衡常数对温度的关系

表12-5 正丁烯热脱氢生成丁二烯的平衡转化率及丁二烯的百分比含量

温 度 °C	K <sub>p</sub>	1 大 气 压		0.1 大 气 压	
		正丁烯转化 率, %	出口气中丁二烯的 百分比含量, %	正丁烯转化 率, %	出口气中丁二烯的 百分比含量, %
500	0.023	15.1	13.1	43.4	30.3
600	0.186	39.6	28.3	80.6	44.6
700	0.970	70.2	41.2	95.2	48.8

在 625~675°C 内, 接触时间为 0.2 秒左右。不过当应用热脱氢的方法时, 即使在最佳的条件下, 丁二烯的总产率也只有 40%, 所以工业上多采用催化脱氢的方法。

丁烯脱氢的方式有无氧催化脱氢和加氧催化脱氢两种。无氧催化脱氢就是丁烯在高温和不加氧的条件下通过催化剂层发生脱氢作用而生成丁二烯。反应式如下:



此反应是可逆的吸热反应, 由于受到热力学平衡的限制, 转化率较低, 即使在 600°C 以上的高温 and 大量水蒸气存在下进行反应, 仍然得不到满意的结果。此外, 在高温下进行脱氢, 催化剂表面结焦速度快, 反应热的供给也有困难。在工业生产中, 必须有大量水蒸气作稀释剂和载热体, 而为了实现连续生产, 需要用 3~5 个反应器轮换反应和再生。因此如何获得高效催化剂, 借以提高丁二烯的收率, 是这个方法的关键。

为了改变丁烯脱氢生成丁二烯的化学平衡, 增加丁二烯产率, 可在系统中加入氧气, 称为加氧脱氢。

### (一) 丁烯无氧催化脱氢制丁二烯

低压脱氢对丁二烯的生成有利。通常正丁烯的低分压是借助于加入水蒸气稀释剂的方法来实现的。这样可以避免经常用空气烧除催化剂上积炭的麻烦, 因为在水蒸气的存在下, 炭沉淀可借水煤气反应将其除去。

水蒸气的应用还能简化一系列工程及设计上的问题，例如提供预热及反应所需的热量，只需将过热蒸汽与预热的原料气混合就可以了。不过水蒸气的存在也带来严重的缺点，主要是一些对水蒸气敏感的脱氢催化剂，象载在氧化铝上的氧化铬这种有效的催化剂就不能用了。

对水蒸气稳定的催化剂，最早采用的是催化剂 1707（美孚），它的重量百分比组成为氧化镁72.4%，氧化铁18.4%，氧化铜4.6%及氧化钾4.6%。这种催化剂仍发现有积炭现象，需要经常进行再生，使操作周期大为缩短。当水蒸气与正丁烯的分子比为7:1，温度为650°C进行反应时，每隔1~2小时就需要用不含丁烯的水蒸气再生10分钟，而且在这样高的温度下，用以保持催化剂活性和抑制炭沉淀的碳酸钾很容易被挥发，必须随时加以补充。

上述催化剂后被一种不用载体的氧化铁-氧化铬-氧化钾催化剂所代替（催化剂 105），由于该催化剂的使用寿命要长得多（一星期再生一次），而且在蒸汽-丁烯很高的比例下，还能进行连续生产而不需中间停工再生，使脱氢效率大为提高。进一步的改进是把这类用钾促进的氧化铁氧化剂先在800~950°C温度下煅烧然后使用。

另一种较有意义的催化剂是含有少量氧化铬的钙镍磷酸盐，它的组成大致与式子 $\text{Ca}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ 相当。该催化剂是将钙和镍的氯化物溶液用磷酸铵进行处理，使这些金属以磷酸盐的形式沉淀出来；用水洗净沉淀中的氯离子，在60°C干燥12小时，在130°C干燥24小时，再添加2%石墨及少量氧化铬，然后将它成型。氧化铬对催化剂有促进作用，并能延长催化剂的使用期限。成型的催化剂在350~650°C下用水蒸气和空气的混合物处理，以除去其中的石墨。由此得到的催化剂其松密度接近于1。

这种催化剂具有很好的选择性；当丁烯的转化率为35%时，生成丁二烯的选择性可达90%，而上述的催化剂105，在同样情



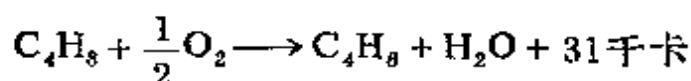
况下的选择性只有70%。不过这种催化剂仍需要经常再生,水蒸气与正丁烯的比例至少为20:1〔5〕,使应用受到一定的限制。

德国IG公司也报导制成了一系列适于在水蒸气存在下连续进行丁烯脱氢的催化剂〔6〕,它们是一类以氧化锌为基础并用铬酸钙及氧化铝作促进剂的混合物;采用这类催化剂进行脱氢时,水蒸气与正丁烯的分子比只需6:1,反应温度580°C,单程转化率达20%,丁二烯的总产率约为70%。

美国的方法是在一个较大的反应器中进行;反应器直径5米,催化剂床高0.5~1.8米。采用循环操作,每隔2小时用水蒸气除去催化剂上的积炭,免去用空气燃烧再生催化剂的清洗时间。蒸汽与丁烯的分子比为15~20:1。单程转化率30%,选择性65%,因此反应气体中的丁二烯含量约为20%。从反应器出来的产物必须立即急冷,以防止发生二次反应。得到的丁二烯总产率以消耗掉的丁烯为准进行计算为55~60%。在大规模的工业生产中,甚至可以得到70%或更高的产率。丁二烯借铜氨液吸收法进行分离。

## (二) 丁烯加氧脱氢制丁二烯

在丁烯脱氢系统中加入氧气的加氧脱氢反应,是六十年代发展起来的新工艺,近年来国内外都对该反应进行了大量研究。实践表明,钼、铋、钨、锑、锡、铁、磷等元素的氧化物,都能催化这一反应。我国研制成功的钼系七组分催化剂(含钼-铋-铁-钴-镍-磷-钾),经试验对丁烯的氧化脱氢具有较高的催化活性和选择性。目前工业上已采用的有:载在氧化锡、钼酸铋、磷钨酸铋及锑酸锡上的磷酸等。在该催化剂的存在下,丁烯发生下列的氧化脱氢反应:

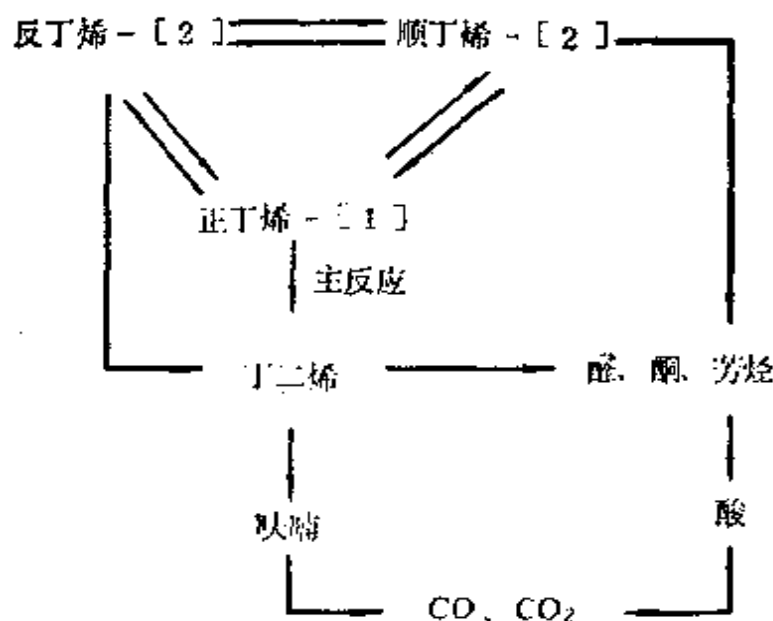


丁烯

丁二烯

在反应过程中,有部分丁烯或丁二烯被氧化成一氧化碳、二氧

化碳及醛、酮、酸、呋喃等含氧化合物。此外，还有丁烯的双键位移反应，即丁烯-(1)、反丁烯-(2)及顺丁烯-(2)三种异构体的互变反应。实验证明，在丁烯的氧化脱氢中，首先是丁烯-(2)异构化变为丁烯-(1)，然后再氧化脱氢生成丁二烯，直接由丁烯-(2)脱氢生成丁二烯的很少。烷烃不参加脱氢反应，丁烯氧化脱氢的各种反应，可用图式表示于下：



关于丁烯氧化脱氢的反应机理，一般认为是催化剂表面层金属氧化物晶格中的氧原子，首先夺取丁烯中与双键相邻碳原子上的氢，形成对称的丙烯基中间物，然后再夺取链端甲基上的氢，生成丁二烯和水。

在反应过程中，由于催化剂中晶格氧的消耗，含有的高价氧化物被还原成低价氧化物，此时气相中的氧就将低价氧化物重新氧化为高价氧化物，继续进行丁烯的氧化脱氢。如果气相中的氧气供应不足，低价氧化物不能完全氧化，晶格氧必将逐渐减少，催化剂也将逐渐失去它的活性。

### 1. 工艺条件

(1) 温度，温度对反应速度影响很大。在磷-钼-铈催化剂的作用下，丁烯氧化脱氢在  $480^{\circ}\text{C}$  时的反应速度常数为

450°C的1.78倍；丁烯的转化率也随温度的升高而增大。但过高的温度将导致副反应加剧，深度氧化增加，选择性下降，同时引起催化剂结构变化，缺少晶格氧而降低活性；温度高于600°C时，催化剂就完全失去活性。另一方面温度过低，反应速度太慢，转化率和选择性都会下降，也是不可取的。因此，温度在480~500°C内可保持较高的转化率，选择性基本不变。

(2) 氧烯比是原料混合气中氧与丁烯的克分子比。氧在丁烯的脱氢反应中起到重要的作用，因为所有的反应都需要氧的存在，但氧烯的比值必须选择适当：氧烯比太小会使催化剂中晶格氧的数量减少，引起活性下降，大大降低了丁烯的转化率和丁二烯的产率；氧烯比小还会使催化剂表面容易积炭而缩短使用寿命，并造成反应器上部温度过低，床温不均匀，从而影响了脱氢反应的效果。但氧烯比过高又会导致丁烯的深度氧化，副反应加剧，CO、CO<sub>2</sub>等副产物增多，使选择性下降，增加了后处理的困难。另外生成气中未反应氧气量（称为残氧）增加，压缩时易形成过氧化物而产生爆炸危险。因此在生产过程中氧烯比必须严格控制，一般在1~1.1左右。控制的方法主要是检测生成气中残氧的含量，以不超过3%的指标作为氧烯比的标准。

(3) 压力，增高压力将加大原料中丁烯的分压，从化学反应动力学的角度来看，丁烯氧化脱氢生成丁二烯是一级反应，而副反应大都是1.3~1.5级反应，增大压力将有利于副反应的发生。因此在实际生产中多在常压或减压下进行，并借助于加入水蒸气稀释剂来降低丁烯的分压。

(4) 水烯比，水蒸气虽不是反应原料，但它却能使反应温度稳定，选择性提高和保证安全。增大水烯比降低丁烯的分压，反应速度虽可能有所减慢，但却大大地抑制了副反应，提高了选择性。水的加入也缩小了丁烯的爆炸极限，有利于安全生产。此外，大量蒸汽的存在还能有效地维持较高的气体线速

度，保证良好的流化状态，减少了催化剂的结炭现象。在实际操作中，常通过进入反应器中的蒸汽量和喷水量来控制床层温度。

(5) 空速和线速，要使反应物达到既定的转化率，就必须在反应器内与催化剂接触一定的时间。催化剂的活性越高，接触时间可以越短，这样进料速度就可加大，设备生产能力也就增加。通常活性较高的催化剂，可采用较大的空速和较低的床温，使其既有高转化率又有高选择性；反之活性较差的催化剂，则选取较小的空速和较高的床温。

丁烯的氧化脱氢多在流化床反应器中进行，为了保持良好的流化状态，必须对反应气体的空速和线速度提出限制。对于既定的反应器直径，空速越高，线速度就越大，两者是密切相关的。过大的线速度势必将大量的催化剂吹出反应器，并由于接触时间太短，导致转化率明显下降；过小的线速度则使流化不均匀，接触时间太长，造成局部过热，催化剂易失去活性，副反应增加，选择性变坏。实际生产中，为了稳定操作条件，不宜经常改变床内气体线速。适宜的空速和线速一般控制在 $90\text{小时}^{-1}$ 和1米/秒左右。

(6) 原料气纯度，氧化脱氢法对原料气的纯度也有一定的要求。正丁烯中含有丙烯、异丁烯、戊烯等杂质，在反应过程中将分别转变为丙烯醛、甲基丙烯醛、甲基丁基醛、戊醛以及 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等含氧化合物，特别是异丁烯的化学性比正丁烯活泼，能首先夺取催化剂中的晶格氧生成各种氧化产物，并且很容易吸附在催化剂表面上，造成催化剂结炭而失去活性，严重影响丁二烯的收率。因此如果这些杂质的含量较多，必须预先将其除去，或是加大氧烯比，以保证氧气的供应。

## 2. 工艺流程

丁烯氧化脱氢的工艺流程，如图12-3所示。

石油裂解气经抽提出丁二烯并经萃取蒸馏得到纯度为98%以上的丁烯馏分，与水蒸气及空气在混合器中混合后，进入流化

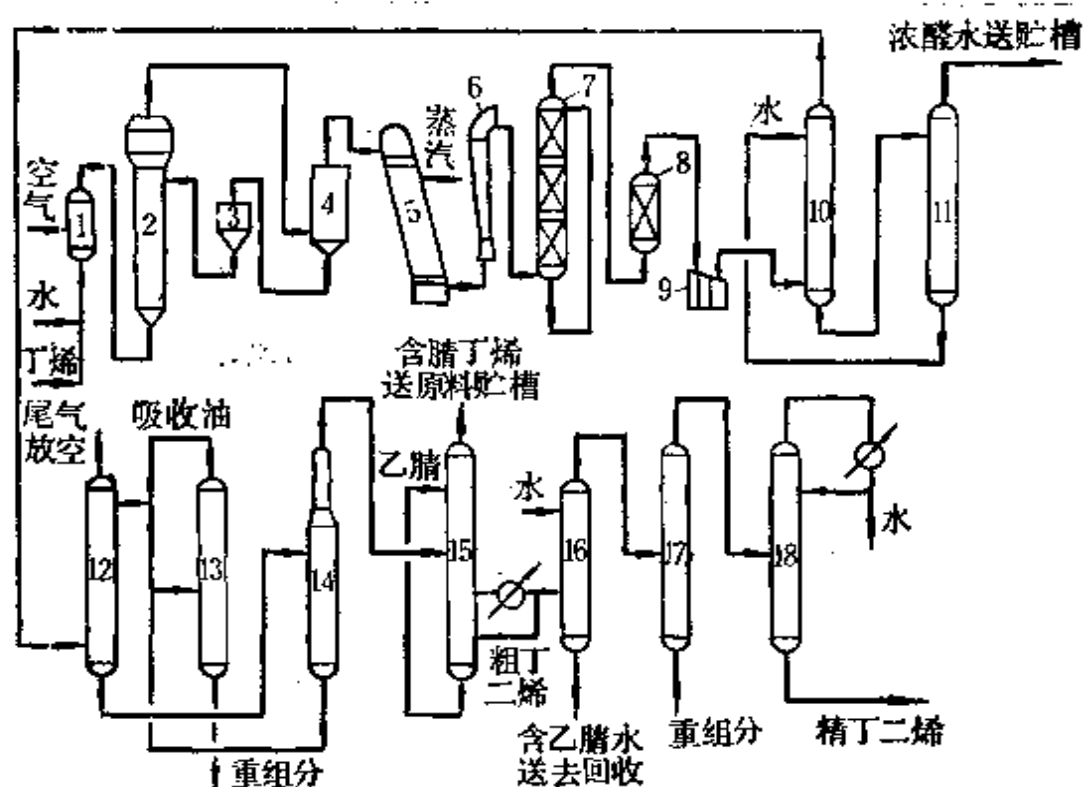


图12-3 丁烯氧化脱氢制丁二烯工艺流程示意图

1—混合器；2—流化床反应器；3—催化剂加料器；4—除尘器；5—废热锅炉；6—文丘里急冷除尘器；7—水冷塔；8—过滤器；9—压缩机；10—洗醛塔；11—蒸醛塔；12—油吸收塔；13—吸收油再生塔；14—解吸塔；15—脱丁二烯塔；16—水洗塔；17—丁二烯精馏塔；18—丁二烯脱水塔

床反应器，在催化剂作用下，进行氧化脱氢反应，操作条件为温度  $450 \sim 495^{\circ}\text{C}$ ，压力  $0.6$  公斤/厘米<sup>2</sup>（表压）。在反应过程中，直接向床层喷入冷却水，借水的蒸发带出反应产生的热。反应气体主要含丁二烯、未反应丁烯以及  $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$  和醛、酮、酸等有机物杂质。从反应器出来后，经顶部二级旋风分离器及除尘器除去夹带的催化剂以后，进入废热锅炉回收部分热量，再经文丘里急冷器至水冷塔用水直接冷却，并洗去有机酸等水溶性杂质，冷却水可循环使用。从塔顶引出的反应气借过滤器除去固体物后送入压缩机，经三段压缩达到  $12$  公斤/厘米<sup>2</sup> 左右的压力，再进洗醛塔，用水洗去气体中含有的醛、酮等杂质。塔底醛水送至蒸醛塔，经提浓后送往贮槽以备它用。蒸醛塔底

水返回洗醛塔循环使用。

来自洗醛塔顶的气体，进入油吸收塔，用沸程60~90°C的吸收油吸收其中的丁烯和丁二烯，未被吸收的惰性气体由塔顶放空。富含丁烯及丁二烯的吸收油从塔底引出进入解吸塔，在解吸塔精馏段侧线引出丁二烯及丁烯的混合气，送入以乙腈为溶剂的萃取蒸馏系统进行丁二烯的精制，塔底是解吸后的吸收油，循环使用。在萃取蒸馏系统中，含乙腈的丁烯从脱丁烯塔顶部蒸出送至原料贮槽，粗丁二烯釜液先入水洗塔，用水洗去其中的乙腈，再进丁二烯精馏塔除去重馏分，最后进入丁二烯脱水塔脱除水分，以获得聚合级丁二烯。

### 三、丁烷脱氢制丁二烯

饱和烃在高温作用下，常会发生各种不同的转化，成分非常复杂，因此直接采用高温裂解的方法，不能由丁烷得到高产率的丁二烯，只有在催化剂的存在下，方能有较好的结果。实践证明，催化脱氢反应与高温裂解反应比较，不仅有较高的产率，而且有较快的反应速度。

用于丁烷脱氢的催化剂，由周期表第六族（铬、钼），第五族（钒）或第四族（钛、铈）等过渡金属的氧化物与活性较低的载体（氧化铝、氧化镁）所组成，其中由氧化铬与氧化铝为基础的催化体系，认为是最适宜的。将氧化铬沉淀在氧化铝载体上，能够得到高活性而稳定的催化剂；为了获得良好的催化效果，沉淀在载体上的氧化铬，在大多数情况下，应该不超过10%（克分子）。

制取催化剂的铬化合物溶液是将硝酸铬、铬酸铵、重铬酸铵或铬酸酐溶于水中而成；氧化铝则由氢氧化铝脱水而得。把氧化铝浸在一定量的铬化合物溶液中，待溶液完全被氧化铝吸收后，先行干燥，再使铬盐加热分解成氧化铬，必要时可在还原气流中进行。催化剂中的碱质必须小心洗净，因为碱能降低催化剂的活性。

催化剂在脱氢反应过程中，因表面发生积炭而逐渐减活，脱氢作用进行了15~30分钟以后，表面上将积有相当于催化剂重2%的炭，这时就必须再生。再生过程用空气稀释过的烟道气来进行，其中氧的含量保持在2~3%左右，再生气体在反应器内的空间速度一般为每升催化剂2500~3000升/小时之间。在上述条件下，再生时间约需30分钟。

再生气体中氧与水的含量，对再生效果起着很大的作用。当气体中的氧含量超过2~3%时，将加快催化剂的减活速度。例如，用含氧2%的再生气再生91次以后，催化剂的活性约减低5.8%，但若用含氧5%的再生气，经同样91次的再生，催化活性将下降12.8%。再生气体中含有10%以下的水分，对催化剂活性并无影响；含水量超过10%时，其影响就比较明显。

正确进行再生，可使催化剂几乎完全保持原有的活性，但是由于一次又一次的再生，催化剂的活性毕竟要有些降低。一般来说，氧化铬-氧化铝型催化剂的寿命是相当长的，使用期可达一年以上、它的缺点是对水蒸气的作用不稳定，需要经常进行再生。

正丁烷一步脱氢制丁二烯的反应过程如下。纯度达98.4%的正丁烷原料气，在540~650°C及不低于0.2大气压的条件下，通过氧化铬-氧化铝的催化剂床发生脱氢作用。催化床进行了

表12-6 正丁烷一步脱氢制丁二烯的典型产率

组 成	原料气	副产燃料气	丁二烯	未回收组分
干 气	—	23.6	—	—
正 丁 烷	98.4	1.1	—	—
异 丁 烷	1.6	—	—	—
正 丁 烯	—	1.3	0.3	—
异 丁 烯	—	0.6	—	—
丁 二 烯	—	0.5	62.4	—
未回收组分	—	—	—	10.3
总 计	100	27.0	62.7	10.3

15分钟左右的反应以后，用加有空气的烟道气烧去催化剂表面上的积炭使其再生，催化剂的寿命可达18个月。丁二烯的典型产率%（重）如表12-6所示：

上述的循环操作能借助于几个反应器轮流作业的办法使过程成为连续化生产。得到的反应气体经急冷并除去挥发性燃料气组分后，可用任何一种标准的方法提取丁二烯。

#### 四、化学脱氢法制丁二烯

化学脱氢制丁二烯的方法与传统的高温脱氢法相比，在经济上具有一系列的优点，其中主要的包括：反应可在较低的温度下进行，有较高的丁二烯产率和较少的副反应等。

一种已获得工业应用的化学脱氢法是用碘作脱氢剂〔7〕。按照这个方法，将丁烷、空气、水蒸气及碘在500°C左右通过一种载体上的金属卤化物催化剂。这里碘作为氢的脱除剂，并在反应过程中转变成碘化氢。形成的碘化氢借空气的作用重新氧化成无素碘，所需的碘量约为脱氢总量的1~6%（分子）。从过程的经济指标来说，碘的完全回收是十分必要的。较好的催化剂是碱金属或碱土金属溴化物与过渡金属卤化物的混合物，一同吸附在氧化铝或氧化硅的载体上。这种催化剂的使用寿命要比传统高温脱氢中所用的长得多。催化剂经800小时的反应后，其转化能力仍与新鲜催化剂一样高。以丁烷为准的丁二烯产率达70%。

一种改进的方法是采用其它卤素来代替碘〔8〕。所需的催化剂至少由两种不同的卤素化合物和一种金属氧化物所组成。反应在氧及混合催化剂的存在下进行，温度范围450~650°C，接触时间0.01秒。

在这个领域中另一种感兴趣的方法是用氧作脱氢剂〔9〕。反应在480~500°C及减压的条件下进行，用载在氧化锡、钼酸铋、磷钨酸及（或）钨酸锡上的磷酸作催化剂，以正丁烯作脱氢原料。在反应过程中，严格控制反应温度是很重要的。关于

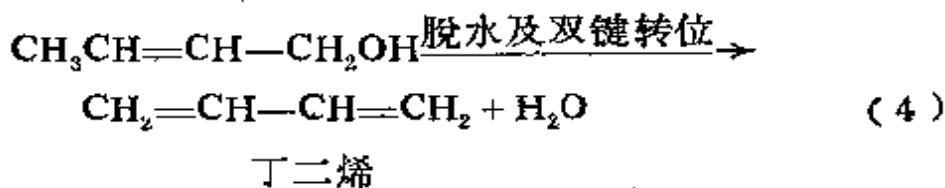
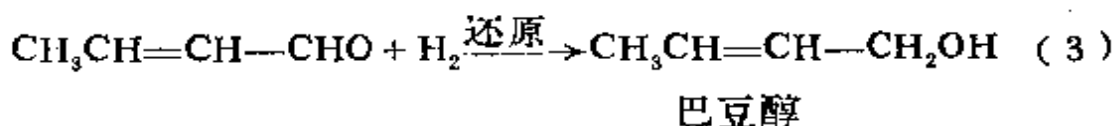
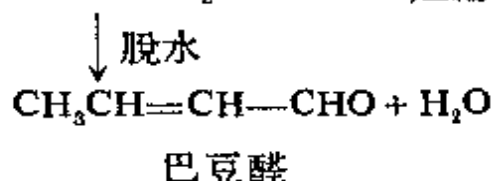
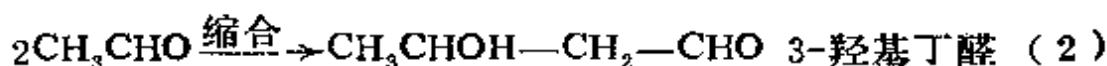
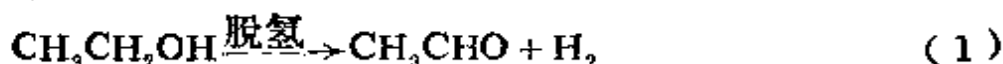


氧化脱氢的方法，前面已作了详细的讨论，这里不再重复。

### § 3 乙醇路线制丁二烯

目前在很多国家中，用石油原料来生产乙醇，已经成为标准和最经济的方法，所以由乙醇制取丁二烯的路线，也可看作是一种石油路线。

苏联的方法是一步催化气相反应，用氧化铝和氧化锌的混合物作催化剂，使乙醇同时发生脱氢及脱水作用。反应在400°C及0.25大气压的减压条件下进行。变化过程可能是按下列途径进行的：



上述的反应历程已经得到了实验的证明。第一个反应是乙醇脱氢生成乙醛。实验结果表明，乙醛的产率随着乙醇通过催化剂速度的增大而增高，但随丁二烯产率的增加而下降。这意味着乙醛是反应过程中的第一个产物。

研究工作者观察到，催化剂中的脱氢组分，除了上述反应外，还能促进缩合反应的发生。由于催化剂的这种特性，使起初得到的乙醛分子相互缩合得到不稳定的3-羟基丁醛，再经脱

水而生成巴豆醛。因此第二个反应是借催化剂中脱氢及脱水两种组分的作用下进行的。

第三个反应是巴豆醛借氢的作用还原成巴豆醇。所需的氢由乙醇的脱氢得到。实验表明，当没有乙醇存在时，单独的乙醛或巴豆醛都不能生成丁二烯。乙醇与丁醛、丙酮或甲乙酮的二元混合物，在上述催化剂的存在下，都能使羰基还原成醇基的事实，可以作为第三个反应的补充论证。

最后的反应是巴豆醇脱水，并同时发生双键转位而生成丁二烯。

此法所用催化剂的寿命为6~7天，丁二烯的产率约为50%。当催化剂表面上的积炭达到催化剂重的1~2%时，就必须进行再生，为此目的，在停止乙醇进料后，先以水蒸气通过催化剂，然后在450°C的温度下通入空气至除尽炭沉淀为止。在再生过程中，温度必须保持500°C以下，若温度高于550~600°C，将使催化剂永远丧失活性，这可能是在高温下能使催化剂晶体结构发生完全变化的缘故。为了减小过热的危险，也可采用蒸汽与空气的混合物，使之再生。这种催化剂的主要缺点是得到丁二烯的纯度不够高，其中常含有一定量的丁烯，另一个缺点是使用寿命不长，在工厂的操作条件下，一批催化剂只能使用12次，每次反应12小时。

乙醇生成丁二烯的反应历程具有普遍的意义，可以推广到其它的醇类中。例如，由正丙醇及异丙醇能得到六碳原子的共轭二烯烃；由伯丁醇及仲丁醇能得到八碳原子的共轭二烯烃等。同样，它也能推广到由两种醇或者是醇与醛、酮的混合物生成二烯烃的反应中去。例如，乙醇与丙酮的混合物能生成戊二烯-[1,3]；异丁醇与乙醛的混合物能生成2-甲基戊二烯-(2,4)；乙醇与甲乙酮的混合物能生成己二烯-[2,4]，以及甲醇与异丙醇，甲醇与丙酮和甲醛与异丙醇的混合物，都能生成丁二烯等。

德国在上述过程的基础上发展了一种吸附在载体上并用少

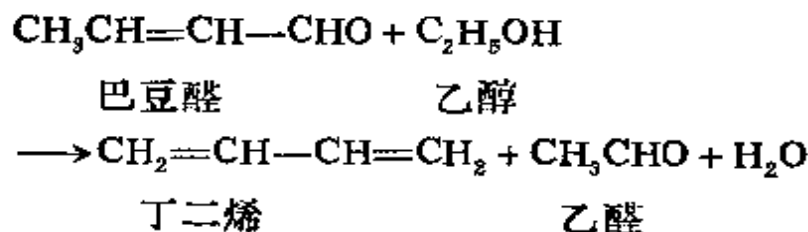
量氧化钴或氧化铬促进的氧化镁催化剂。据报导,在 270~300°C及常压下反应时,可以得到60%的产率<sup>[10]</sup>。

美国也发展了一种类似的催化剂,其中含氧化镁59%,氧化铬2%,硅胶39%。在400~425°C的最佳反应温度下,单程转化率为38%,丁二烯的总产率可达56%<sup>[11]</sup>。

美国联合碳化物公司采用乙醇、乙醛及水的混合气为原料,通过氧化钼-硅胶催化剂来生产丁二烯<sup>[12]</sup>。其生产过程大致如下:

乙醇借标准铜催化剂的部分脱氢得到下列重量百分比的原料气:乙醇69%,乙醛24%和水7%,将此原料气在325~350°C及常压下通过由氧化钼2%及硅胶98%组成的催化剂,空间速度保持在0.4~0.6小时<sup>-1</sup>内。催化剂每隔4~5天再生一次。在单程转化率为30~35%的情况下,以乙醇计的丁二烯总产率达63%。

美国科学工作者也认为丁二烯是通过巴豆醛中间体而生成的。但巴豆醛并不一定要经过还原成巴豆醇的阶段,它可以直接与乙醇作用生成丁二烯。反应过程如下:



他们还深信,在联合碳化物公司的合成方法中,催化剂的硅胶组分具有使乙醛同时发生缩合和脱水形成巴豆醛的作用,而氧化钼则使巴豆醛脱氧转变成丁二烯。

## § 4 乙炔路线制丁二烯

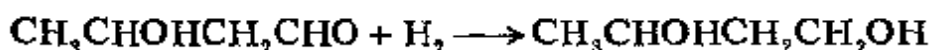
德国在第二次世界大战期间,生产合成橡胶所需的丁二烯,则是由乙炔制得的。德国缺乏石油资源,但煤的蕴藏量相当丰富,因此当时所有各种有机化学工业,几乎都是以煤为原料的

乙炔为基础的。

由乙炔制取丁二烯的过程主要包括下列四个步骤：



3-羟基丁醛



1,3-丁二醇

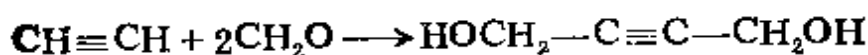


丁二烯

乙炔在70~100°C及常压下通过  $\text{HgSO}_4$  的硫酸溶液水合成乙醛，然后借少量碱的作用进行醇醛缩合生成3-羟基丁醛。缩醇醛加氢成1,3-丁二醇的反应是在50~150°C及300大气压的液相中进行的，用氧化铬促进并载在氧化硅上的铜作催化剂。为了除去加氢时放出的反应热，采用高比例循环气稀释的氢，缩醇醛和氢以并流形式自上而下通过反应器。

得到的粗3-羟基丁醛可不需提纯，直接用于下一步的加氢反应；生成的丁二醇中含有由痕量乙醛及巴豆醛衍生的乙醇及正丁醇等氢化杂质，它们对以后的反应并无妨碍；氢化产物借分馏法进行净化后，在280°C及常压下进行气相脱水生成丁二烯，用载在焦炭上的磷酸钠作催化剂。该催化剂是由磷酸钠、磷酸丁胺及磷酸制成的，加热时得到  $\text{NaPO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  的混合物，其中偏磷酸盐是不活泼的，脱水作用主要取决于焦磷酸盐的含量。将丁二醇气化并预热至210°C后，与400°C的水蒸气混合，以达到所需的反应温度。生成的丁二烯经压缩并除去水分后，借常压蒸馏进行精制，纯度达99.5%，基本上不含活性氧及乙醛。以丁二醇计的丁二烯产率达81%，而以乙炔计的丁二烯总产率则为60%〔13〕。

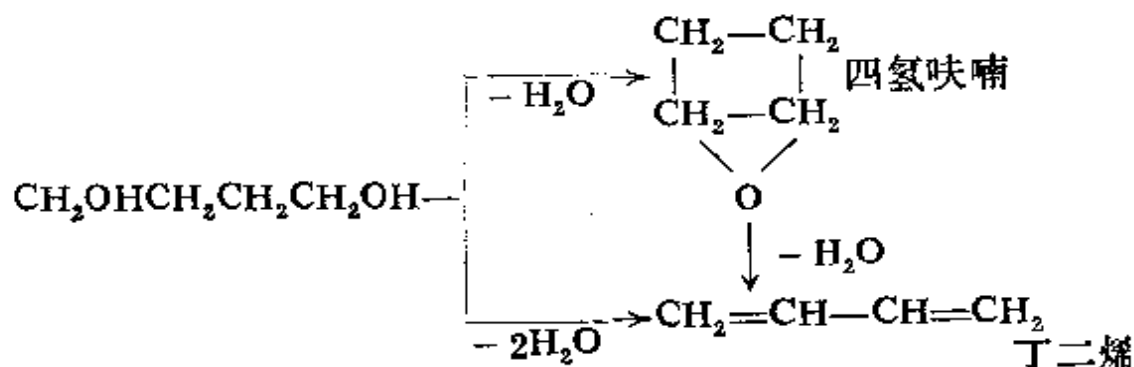
另一条由乙炔生产丁二烯的路线是以乙炔与甲醛生成丁炔二醇的雷珀反应为基础的；



丁炔二醇-(1,4)



丁二醇-(1,4)



丁炔二醇的制备是使乙炔与40%甲醛水溶液在大约5大气压及90~110°C的条件下并流通过铜-铋催化剂的方法来实现的。得到的35~40%丁炔二醇水溶液再在40~130°C及200~300大气压下与过量的氢作用，使其还原成丁二醇-[1,4]用镍-铜-锰-氧化硅作催化剂。最后，丁二醇的脱水方法比较复杂，其过程为：丁二醇先与过量的水蒸气及四氢呋喃混合，在280°C及常压下通过前述丁二醇-[1,3]脱水时所用的磷酸钠催化剂进行脱水。出来的产物包含丁二烯及四氢呋喃。原料中添加四氢呋喃的作用，在于促使丁二醇的完全脱水，借以提高丁二烯的产率，因为四氢呋喃是一种丁二醇的脱水中间生成物，提高四氢呋喃的浓度，有利于进一步的脱水反应。

该法所得丁二烯的总产率约为70~75%，与上述缩醇醛的方法相比，是否为一比较经济的生产路线难以肯定，但有一点是值得注意并具有吸引力的，即丁二烯中的碳架结构，只有一半来自乙炔分子，另外一半则是通过甲醛提供的。目前这条生产路线在工业中应用不多。

## §5 其它二烯烃类的生产

一般认为，在各种含有取代基的丁二烯衍生物中只有2-

及2,3-取代物才是合成橡胶的有用单体,取代基位于链端的二烯烃衍生物,制得的合成橡胶性能很差。但是二烯烃类的应用,并不限于生产合成橡胶,在有机化学工业中,还有其它的用途。因此简单的叙述这些二烯烃类的生产方法及其用途。

戊二烯-〔1,3〕, 2-甲基丁二烯-〔1,3〕及环戊二烯-〔1,3〕存在于高温裂解的汽油馏分中,可用前述的方法从饱和烃及单烯烃分出后,再进行个别的分离。它们的结构式和沸点为:

	结构式	沸点
戊二烯-〔1,3〕	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$	43°C
2-甲基丁二烯-〔1,3〕 (异戊二烯)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	34°C
环戊二烯-〔1,3〕	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \backslash \\   \quad \quad \text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} / \end{array}$	42.5°C

在 $\text{C}_5$ 的二烯烃类中,以2-甲基丁二烯-〔1,3〕(也称异戊二烯)和环戊二烯-〔1,3〕比较重要。它们可由轻柴油高温气相裂解得到的 $\text{C}_5$ 馏分中制取。该馏分约含有20%的2-甲基丁二烯-〔1,3〕,提取的方法是先使环戊二烯借简单的二聚作用分离出去,然后用一般蒸馏法分出其余的馏分。从得到的馏出液中借萃取蒸馏法蒸出2-甲基丁二烯-〔1,3〕,用含水的丙酮或乙腈作萃取溶剂。萃取蒸馏时,常有一部分戊二烯-〔1,3〕随同2-甲基丁二烯-〔1,3〕一起蒸出,可借普通精馏把它们分离。两者的沸点相差较大,分离起来并不困难。

环戊二烯的二聚体是熔点为32.9°C的固体,受热后很容易再解聚成环戊二烯。形成砜类的难易差别,也可利用来作为分离 $\text{C}_5$ 二烯烃的方法。

热解戊烯-〔1〕及戊烯-〔2〕的产物是丁二烯而不是戊二烯,热解三甲基乙烯时则得到2-甲基丁二烯。戊二烯-〔1,3〕

借戊烯-〔1〕的催化脱氢制得，在585°C及过量惰性气体存在下通过铝土催化剂，能获得总产率达40%的戊二烯-〔1,3〕。戊二烯-〔1,3〕存在着两种不同的形式，其沸点分别为44.1°C及42.0°C。沸点较高的异构体具有顺式结构，低沸点物为反式结构。

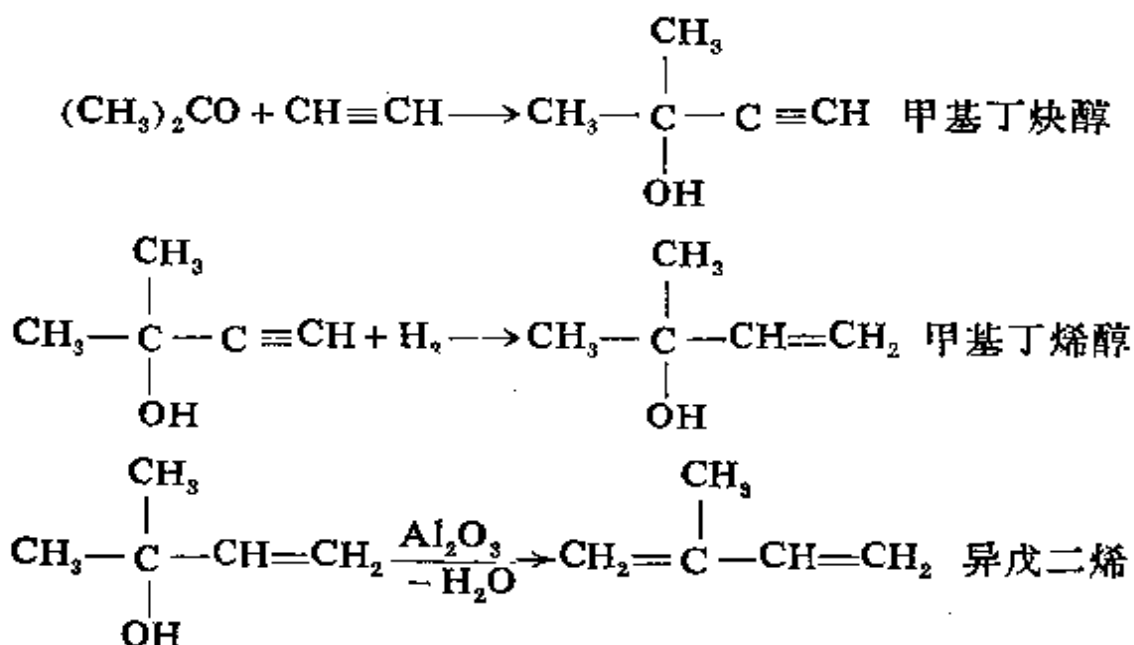
2-甲基丁二烯（异戊二烯）有多种不同的生产方法，其中最重要的是以脱氢反应为基础的方法。制取的过程及所用的催化剂与生产丁二烯时基本相同，以异戊烷或异戊烷-异戊烯混合物为原料，在540~620°C及减压下通过氧化铬-氧化铝催化剂进行脱氢而制成。另一种方法则以各种戊烯混合物的脱氢为基础，在580~620°C时通过由氧化铁、氧化铬及少量碳酸钾组成的催化剂来制取。鉴于异戊二烯及丁二烯这两种生产方法的类似性，也有采用C<sub>4</sub>及C<sub>5</sub>的混合烯烃同时脱氢，然后将生成的丁二烯及异戊二烯进行分离的。

科学设计-古德伊尔 (Scientific Design-Goodyear) 法<sup>[14]</sup>是以丙烯为原料，先使丙烯在200°C及200大气压的条件下发生二聚作用生成2-甲基戊烯-〔1〕，用三丙基铝与镍或钨的结合体作催化剂。第二步是在150~300°C时通过用碱改进的合成沸石或一种酸类催化剂，将2-甲基戊烯-〔1〕异构成2-甲基戊烯-〔2〕。最后一步再在700~800°C及溴化氢存在下热解2-甲基戊烯-〔2〕生成异戊二烯。此法曾在美国建厂生产。

法国石油学院提出的方法则是借助于甲醛与异丁烯的普林斯Prins反应来生产异戊二烯<sup>[15]</sup>。在强无机酸催化剂及比较缓和的条件下（几个大气压和不超过120°C的温度）使甲醛与异丁烯形成二甲基二氧己环。蒸出未反应的C<sub>4</sub>馏分，并借减压蒸馏分离出二甲基二氧己环。得到的反应产物在常压及低于750°C的温度下，借载体上磷酸催化剂的作用裂解成异戊二烯。

另一种意大利斯纳普罗吉蒂 (Snamprogetti) 公司方法称为斯纳姆 (SNAM) 法<sup>[16]</sup>。这是一个三步操作过程：第一步先在16

~40°C、20大气压及液氮溶剂中，使乙炔与丙酮反应形成甲基丁炔醇，用一种碱性物质作催化剂。反应时乙炔须过量，以减少副产物的生成。得到的甲基丁炔醇以水共沸物的形式分离出来，其中含水 26%（重）；第二步将此共沸物在 30~80°C、5~10大气压及胶体钨的存在下氢化成甲基丁烯醇（只含 1% 的甲基丁醇）。除去催化剂，甲基丁烯醇也以含水 23%（重）水共沸物的形式分出；最后一步是甲基丁烯醇共沸物经气化后，在常压下通过 260~300°C 的氧化铝进行脱水而生成异戊二烯。

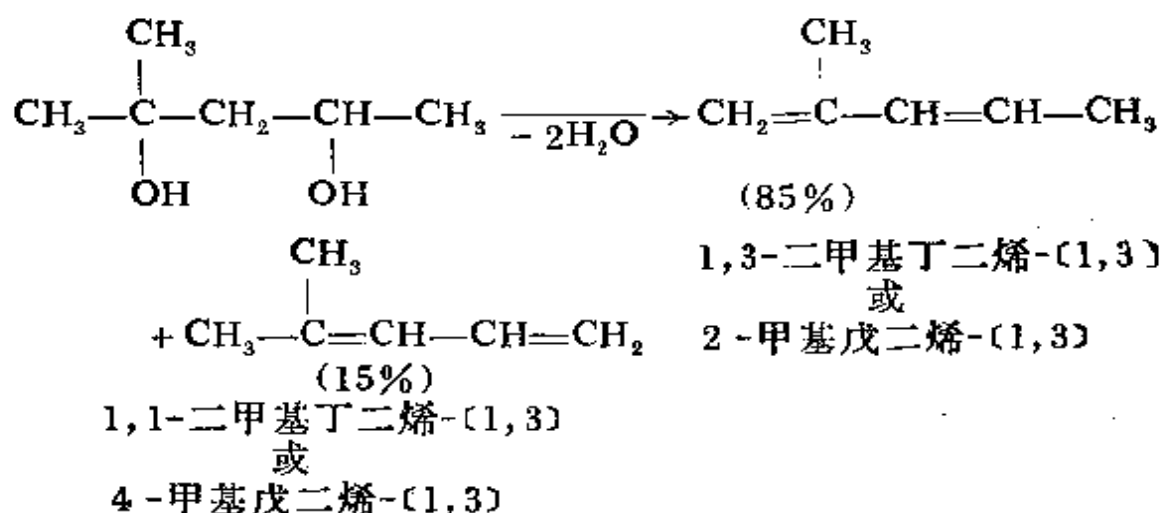
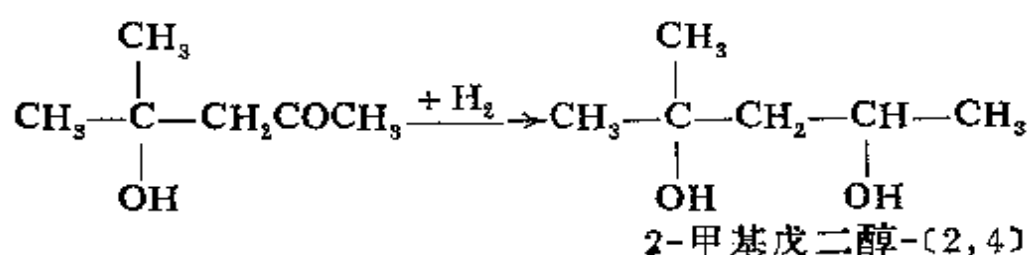
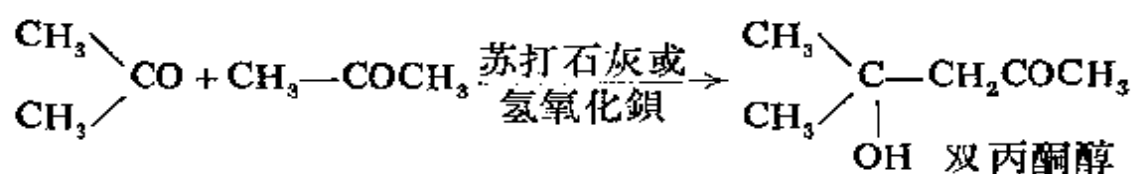


多年来异戊二烯只是少量用作丁基橡胶中的一种共聚单体，自从发展了顺式聚异戊二烯合成橡胶以后，由于其性能酷似天然橡胶，引起了人们极大的注意。顺式异戊二烯的聚合反应可在 30~40°C 及锂或烷基锂作催化剂的情况下进行，也可在 50°C 左右时借助于齐格勒型催化剂，例如三乙基铝及四氯化钛的作用下进行。反式聚异戊二烯的工业用途不如顺式异构体，只在较小规模的范围内用作合成杜仲胶。

借 2-甲基戊二醇-[2,4] 与浓盐酸在 120~130°C 的液相催化脱水，还可以得到另外两种二甲基丁二烯，即 1,3-二甲基丁二烯-[1,3]（也称 2-甲基戊二烯-[1,3]）和 1,1-二甲基丁二烯-[1,3]（也称 4-甲基戊二烯-[1,3]）。2-甲基戊二醇-



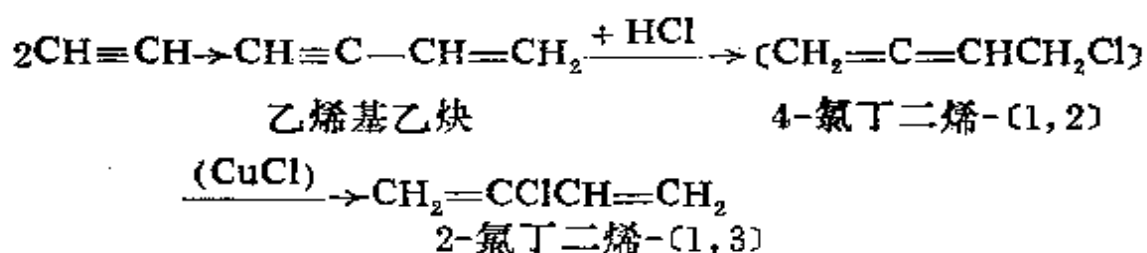
[2,4] 由丙酮通过双丙酮醇制成；丙酮在  $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$  及微量碱的存在下发生缩合作用生成双丙酮醇，再在  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$  及 35 大气压下，用雷氏镍作催化剂，使双丙酮醇进行液相加氢还原成 2-甲基戊二醇-[2,4]，最后在  $120^{\circ}\text{C}$  的液相中用盐酸或碘进行脱水，得到上述两种二甲基丁二烯的混合物。



这些二甲基丁二烯都曾曾是生产合成橡胶的重要单体，但近年来由于聚丁二烯及聚异戊二烯橡胶的发展，转移了人们对这些丁二烯同系物的兴趣。

丁二烯一取代物中最重要的衍生物是 2-氯丁二烯， $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl}) - \text{CH} = \text{CH}_2$ ，它是生产氯丁橡胶的单体，由乙炔通过乙烯基乙炔而制成。乙炔生成乙烯基乙炔的二聚反应借氯化亚铜铵的

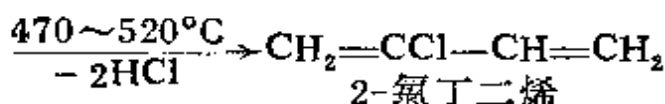
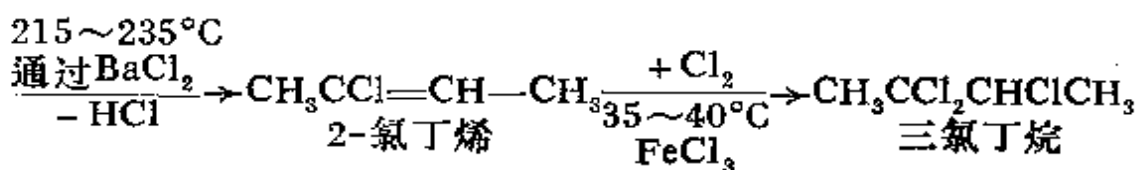
催化作用来实现；得到的乙烯基乙炔在氯化亚铜水溶液的存在下与一分子的氯化氢发生1,4-加成，首先得到4-氯丁二烯-〔1,2〕，随即重排生成2-氯丁二烯-〔1,3〕。



乙烯基乙炔与氯化氢的加成可以在30~60°C温度下同时通入5~25%的氯化亚铜水溶液中（含盐酸20~38%）来进行。生成的2-氯丁二烯被未作用的气体带出，经冷凝而得成品，可以间歇生产，也可以连续生产。

2-氯丁二烯也能由丁烯借下列一系列的反应制成〔17〕，  
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$

二氯丁烷



最后一步反应是在无催化剂存在下进行的，以三氯丁烷计产率达60%。

由丁二烯直接氯化生产2-氯丁二烯的方法，曾在法国的一个工厂中获得成功。丁二烯混加一部分丁烯或丁烷-丁烯混合物后，在350~420°C及常压下进行气相氯化，得到的产物主要是3,4-二氯丁烯-〔1〕及1,4-二氯丁烯-〔2〕。反应气流中还应该加入惰性气体或稀释剂，例如氮或氯化氢，常用的方法是添加10~20%（体）的氯化氢〔18〕。

1,4-二氯丁烯-〔2〕在氯化亚铜作用下加热至沸腾容易异构化成3,4-二氯丁烯-〔1〕，二氯丁烷的存在并不影响异构

反应的进行。3,4-二氯丁烯-[1]脱氯化氢的典型方法是在两个互相串连的反应器中借85°C的10%苛性苏打液来实现。从每个反应器蒸出的2-氯丁二烯合在一起,送去进行最后的精制,二氯丁烯变成2-氯丁二烯的转化率超过98%。从第二反应器出来的液体进入汽提塔回收大部分的二氯丁烷,经热裂生成丁二烯后循环使用。各种共轭二烯烃的沸点及其分子式列于表12-7中。

表12-7 各种共轭二烯烃的分子式及其沸点

二烯烃名称	分子式	沸点, °C
丁二烯-[1,3]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-4.4
顺式戊间二烯-[1,3]	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+44.1
反式戊间二烯-[1,3]	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+42.0
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	+34.1
环戊二烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \end{array}$	+42.5
1,1-二甲基丁二烯-[1,3]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	+76.8
1,3-二甲基丁二烯-[1,3]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	+75.8
2,3-二甲基丁二烯-[1,3]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	+69.6
2-氯丁二烯-[1,3]	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	+59.4

## § 6 二烯烃类的反应及其用途

二烯烃类主要用于合成橡胶的生产。丁二烯与苯乙烯是制取通用丁苯橡胶(SBR)的组分,而丁二烯与丙烯腈则能聚合成耐油性特别优良的丁腈橡胶。聚丁二烯橡胶是一类新近发展的品种,其中顺式丁二烯合成橡胶(简称顺丁橡胶)的化学结构,与天然橡胶基本相同,性能也非常类似,可以部分地代替天然橡胶的不足。除此以外,丁二烯在合成树脂、合成纤维、合成涂料及有机合成工业中都有着广泛的应用。丁二烯的主要用途及其用量百分比大致如表12-18所示:

由表中可以看到,丁二烯最大的用量是生产丁苯橡胶,

表12-8 丁二烯的主要用途及其用量百分比

丁苯橡胶	60%
顺丁橡胶	20%
丁腈橡胶	4%
丁苯胶乳	3%
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)	5%
有机合成中间体	6%
其 它	2%

但近年来由于它的性能在许多方面难以代替天然橡胶,而且要消耗有用的苯为原料,产量逐年下降,它已逐渐被新型产品如顺丁橡胶、异戊二烯橡胶及乙丙橡胶等所代替。

顺丁橡胶及异戊二烯橡胶是较理想的两种天然橡胶代替品。顺丁橡胶与丁苯橡胶相比,具有优良得多的耐磨性和抗裂性,主要的问题是加工过程比较困难。为了避免这种困难,通常只是以50:50或25:75的比例与天然橡胶或丁苯橡胶混合来生产各种重型卡车轮胎及通用客车轮胎。顺式异戊二烯橡胶的化学组成与天然橡胶几乎相同,应该说是最理想的天然橡胶代用品,但生产成本比较昂贵,限制了它的应用,但随着聚合方法的发展必将得到广泛的应用。从单体价廉易得的角度来说,乙丙橡胶处于非常有利的地位,而且这类产品的耐老化性和抗臭氧性特别好,聚合时需加第三单体,具有广阔的发展前途。

丁二烯可借齐格勒型催化剂进行聚合,得到的产物以顺式聚丁二烯为主,也可以用锂或烷基锂作催化剂,这时顺式聚合物的含量就要低得多(约为35%)。在有规立构橡胶中,顺丁橡胶是一种很值得重视的产品,其产量达到有规立构橡胶总吨数的75%。

近年来ABS树脂的生产得到了很快的发展。ABS是在聚丁二烯的主干上接枝聚合上丙烯腈与苯乙烯的共聚物,所以它是丙烯腈(Acrylonitrile以A代表)、丁二烯(Butadiene以B

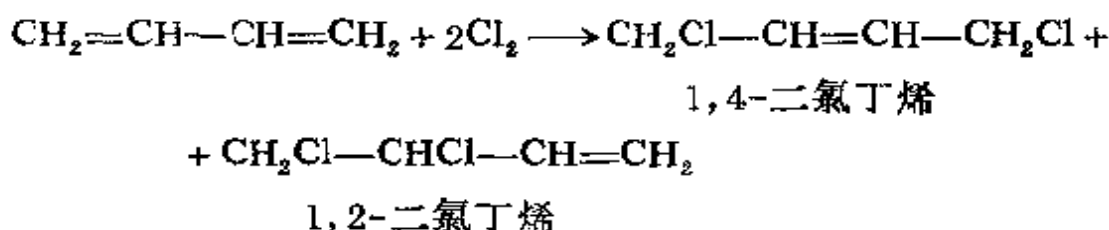
代表)及苯乙烯(Styrene以S代表)的三聚物,简称ABS。调节A:B:S的比例,可以任意改变其性能,品种繁多,而且兼有较高的抗冲强度和抗张强度,外表美观似象牙,以及成型容易等特点,既可作为通用塑料,又是一类很重要的工程塑料,用途非常广泛,大量用来制造机器及汽车零部件、电工设备、管道、家具、装饰品、包装材料等,产量增加很快,每年增长率稳定在10%以上。

丁二烯等共轭二烯烃化学性质活泼,能发生大多数的烯烃反应。人们曾预测,虽然丁二烯等的主要用途是生产合成橡胶,今后也将在有机合成工业中大显身手,目前比较成熟的合成反应有下面几种:

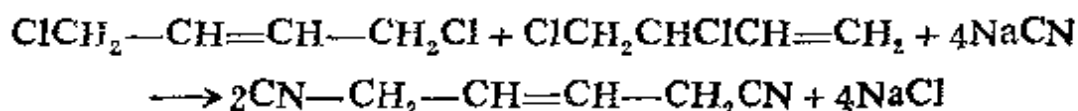
	初始产品	最终产品
丁二烯 →	→ 二氯丁烯类	己二胺及2-氯丁二烯
	→ 己二酸	己二酸
	→ 1,4-二乙酰基丁烯-(2)	丁二醇-(1,4)
	→ 环丁烯砜	丁撑环砜
	→ 环辛二烯-(1,3) 及-(1,5)	环辛二烯-(1,3) 及-(1,5)

#### 1. 己二胺, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

丁二烯在150°C温度下进行加氯反应时,首先生成1,4-及1,2-两种二氯丁烯,其中1,4-加成产物是主要的。

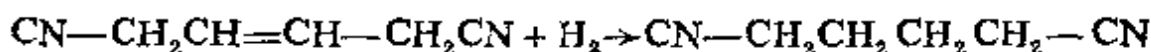


两种二氯丁烯与NaCN或HCN作用时,能够得到同样的二氰基丁烯-(2)反应条件为:温度,80~95°C;压力,常压;用 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 作催化剂,产率95%。



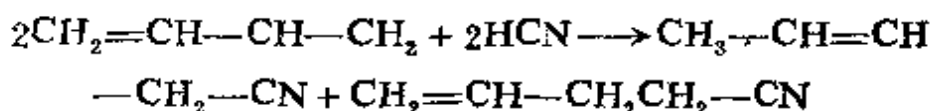
### 二氰基丁烯-〔2〕

再将二氰基丁烯-〔2〕在下述反应条件下氢化成己二腈，反应条件为：温度250°C，压力常压，用载在焦炭上的钯作催化剂，产率95~97%。



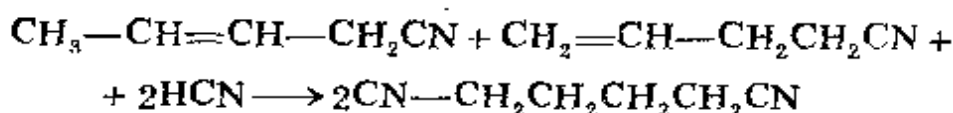
### 己二腈

己二腈也能由丁二烯与HCN的加成制得，反应分两步进行。第一步丁二烯在215°C及1大气压（表压）下，借CuMgCr的氧化物催化剂的作用生成丁烯腈，原料气最好用HCl及N<sub>2</sub>等加以稀释，以使反应顺利进行，产率可达83%。



### 丁烯腈

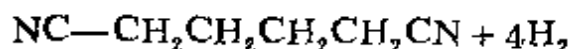
第二步HCN再与生成的丁烯腈作用形成1,4-二腈物。反应在90°C的四氢呋喃液相中进行，用甲基亚磷酸镍及二氯化锡作催化剂，产率为90%。



### 己二腈

生产己二腈的第三种方法是借助于丙烯腈的电解二聚反应制成〔19〕。

最后将得到的己二腈在200°C、30大气压及钴催化剂的存在下，进行液相加氢生成己二胺，产率达98%。



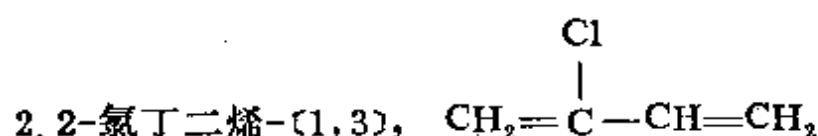
### 己二腈



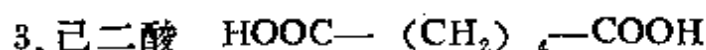
### 己二胺

己二胺也可以通过己二酸与氨的作用，然后进行脱水而制

成。己二胺和己二酸是生产尼纶-66的单体。



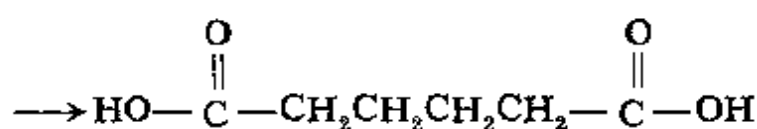
丁二烯在330~420°C的高温氯化,主要生成3,4-二氯丁烯-[1],  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 及1,4-二氯丁烯-[2],  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。1,4-氯丁烯-[2]在氯化亚铜存在下加热至沸腾,容易异构化成3,4-二氯丁烯-[1]。将3,4-二氯丁烯-[1]在85°C的苛性苏打液中进行脱氯化氢反应就生成2-氯丁二烯-[1,3]。由2-氯丁二烯聚合得到的合成橡胶,俗称氯丁橡胶,具有耐油、耐溶剂及抗臭氧龟裂的优良性能。



生产己二酸最常用的方法是由环己环的氧化制成,近年来也由丁二烯借液相的羰基化反应来制取<sup>[20]</sup>。反应条件为:温度220°C;压力75大气压;用碘甲烷促进的氯化铑( $\text{RhCl}_2$ )作催化剂。反应产物的组成为:己二酸49%, $\alpha$ -甲基戊二酸25%,戊酸26%。



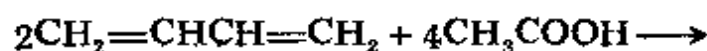
丁二烯

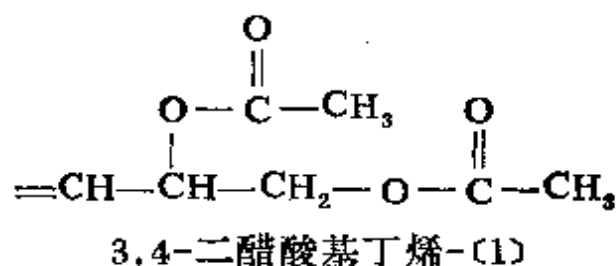
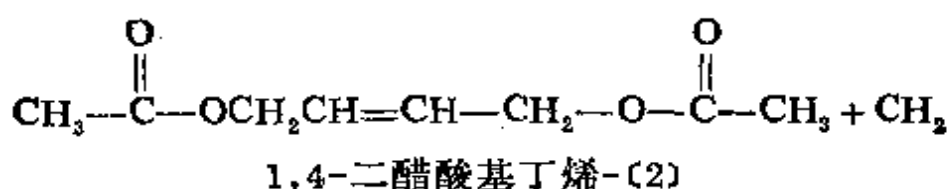


己二酸

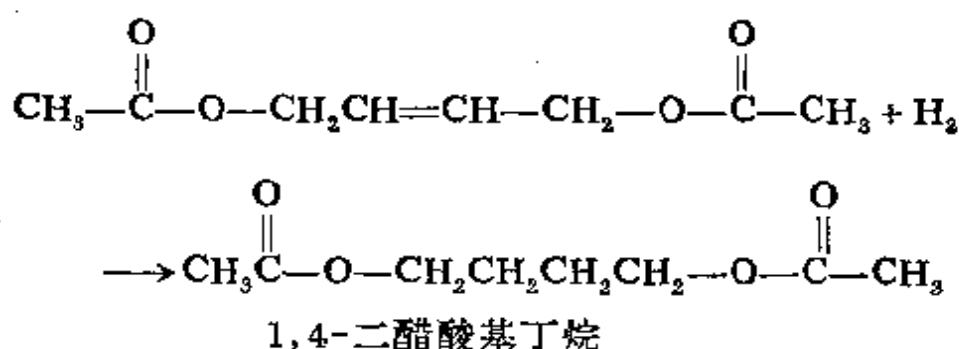


我们在烯烃章中曾经提到,丁二醇-[1,4]可由丙烯通过醋酸丙烯基酯的形式来制取,其产率为77%。另一种方法是用丁二烯为原料,分三步制成丁二醇,最终产率可达84%<sup>[21]</sup>。第一步为丁二烯的液相醋酸化反应生成1,4-二醋酸基丁烯-[2]及3,4-二醋酸基丁烯-[1]。

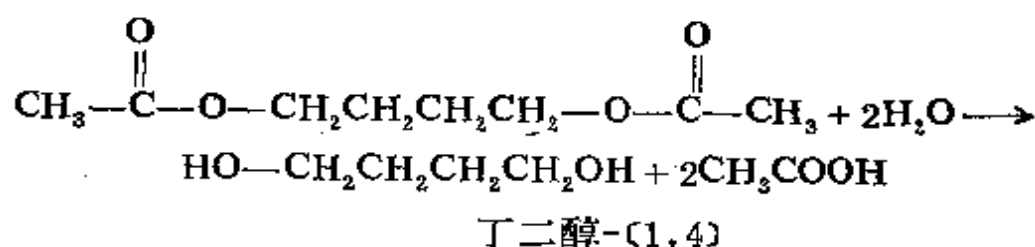




反应条件为：温度80°C；压力27~28大气压，用载在炭上的Pd-Te作催化剂；产率1,4-二醋酸基丁烯-[2] 91%，3,4-二醋酸基丁烯-[1] 8%。第二步将分出的1,4-二醋酸基丁烯-[2] 氢化成1,4-二醋酸基丁烷，反应条件为：温度80°C；压力58~59大气压，用硅藻土上的Ni-Zn作催化剂；产率98%。

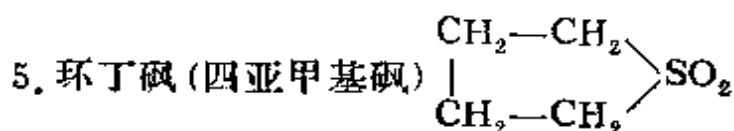


最后一步则是用一般的方法使二醋酸基丁烷水解成丁二醇-[1,4]。

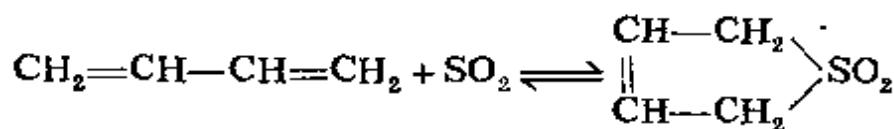


丁二醇-[1,4]的主要用途是制取四氢呋喃及乙炔系化学试剂，也用于聚氨酯、合成橡胶、热塑性聚酯及增塑剂等工业中[22]。

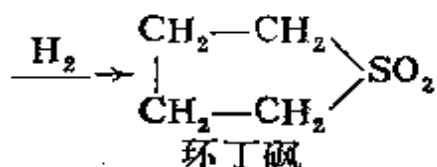




环丁砜由环丁烯砜的氢化制得，后者则由丁二烯与二氧化硫的相互作用生成。



环丁烯砜

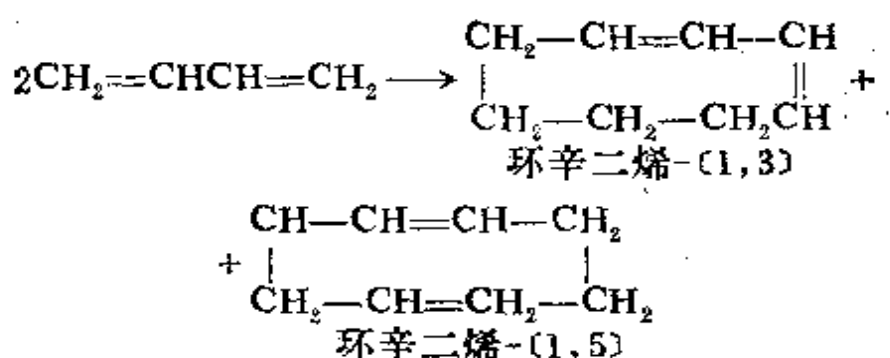


丁二烯与二氧化硫形成环丁烯砜的反应是一个平衡反应，在大约75°C时得到最大浓度的环丁烯砜。这是一种无色晶体，能部分地溶于水、丙酮及甲苯中，热至125°C左右，可再分解成丁二烯和二氧化硫；借一般的加氢方法很容易氢化成环丁砜。二氧化硫能在丁烯类的存在下单独与丁二烯起作用，这样就建立了一种从丁二烯和丁烯类的混合物中获取纯丁二烯的简单分离方法。

环丁砜在常温下也是固体，熔点27°C，沸点285°C；可与水、丙酮及甲苯完全相混溶，具有凸出的溶剂性能。近年来环丁砜在尤狄克斯(udex)法的芳烃抽提技术中，常作为代替二甘醇水溶液的另一种溶剂，从石油气或焦炉气中提取芳烃类成分，能够得到相当纯的芳烃化合物[23, 24]。石油添加剂用的高辛烷值芳烃浓缩物，也可借此法来制取。环丁砜与醇胺类(乙醇胺或异丙醇胺)的混合液是一种很有效的酸性气体脱除剂，常用来从天然气、氢或合成气中除去二氧化碳、硫化氢、硫醇类及羰基硫等杂质，工业上称为亚硫酸-酞Sulfinol法。

## 6. 二聚体及三聚体

丁二烯在TiCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>催化剂的作用下，能发生二聚反应而生成1,3-及1,5-环辛二烯；



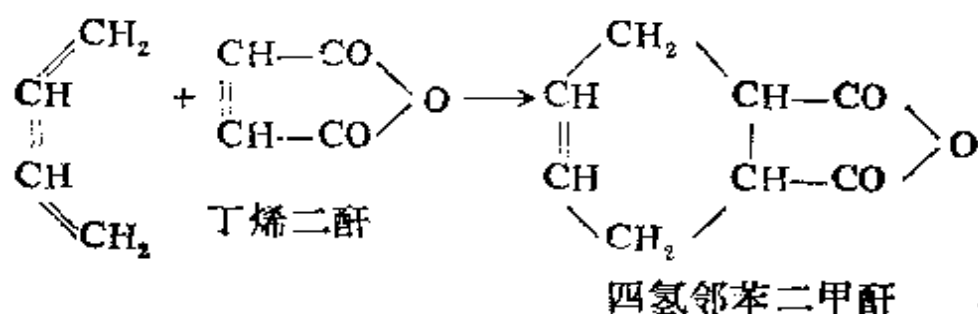
环辛二烯类通过环辛酮肟或辛二酸的转变，最终能生成尼龙-8。形成的辛二酸还用来生产合成润滑油。环辛二烯-[1,5]的另一用途是作为乙丙橡胶中的第三种共聚单体。后来又成功地制得另一种丁二烯二聚体3-甲基庚三烯-[1,4,6]，它既能用作乙丙橡胶的共聚单体，又可作为合成香料的中间体<sup>[28]</sup>。

在合成混合癸二酸的工业生产中，丁二烯的二聚反应起到很重要的作用。丁二烯于-25°C的醚溶剂中及痕量芳烃的存在下，能与微细的金属钠碎片反应生成二聚体。这种C<sub>8</sub>二聚体分子的两端各连有一个钠原子，当其与CO<sub>2</sub>进行反应时，就得到C<sub>10</sub>不饱和二元酸的二钠盐。该钠盐经催化加氢成饱和酸的钠盐后，再用无机酸酸化，即生成相应的饱和二元酸<sup>[27]</sup>。

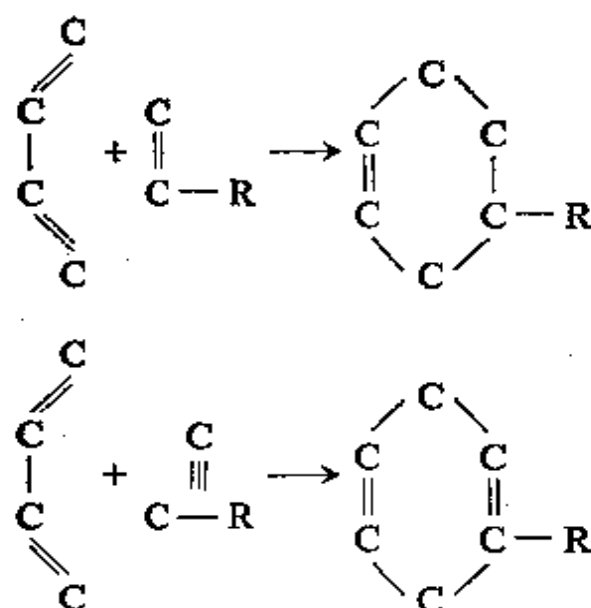
丁二烯的三聚体也可借齐格勒型催化体系的作用制得。例如丁二烯在烷基铝及四氯化钛（或氯化铬）的作用下就生成环十二碳三烯-[1,5,9]。

无论是二聚体或是三聚体，都容易氢化成相应的环烷烃。所得的环辛烷和环十二烷可应用由环己烷制取己二酸的同样方法氧化成二元羧酸。环十二烷是生产尼龙-12的中间体。

1分子烯烃或炔烃与1分子共轭二烯烃的1,4-加成反应称为迪尔斯-奥尔德反应。这个反应首先用于丁烯二酐中，当与丁二烯作用时，则生成四氢邻苯二甲酐：

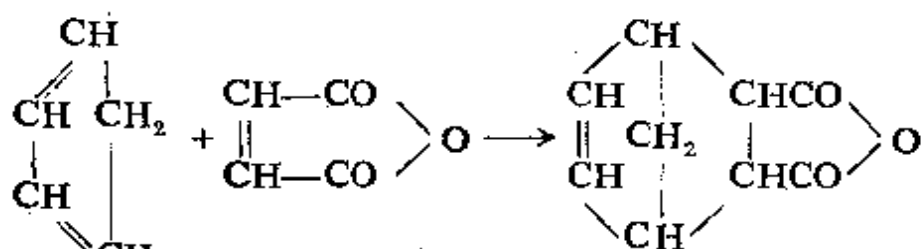


上述反应可以推广到含有活性双键或炔属化合物的任何其它分子中，其通式为：



这些易与二烯烃作用的化合物叫做亲二烯烃剂，得到的产物则称加合物。通常R是一类直接结合在烯烃或炔烃碳原子上的 $>\text{C}=\text{O}$ 基，例如羧酸基、酯基、酸酐基、酰氯基、酮基、醌基等；但它们也可能是硝基、磺酰基、氰基、乙烯基或甚至是氢基。

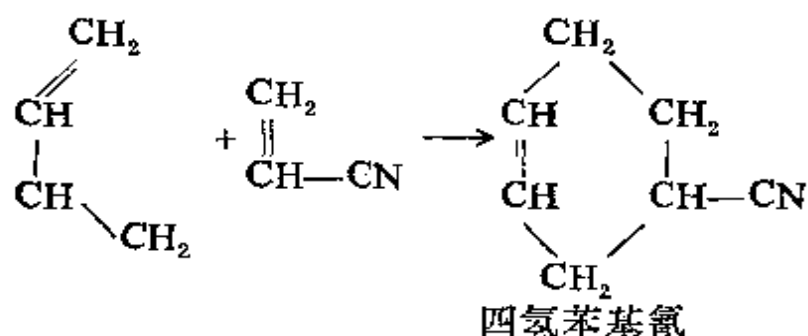
二烯烃对亲二烯烃剂的反应活性各不相同。一般来说，反应活性与二烯烃分子中取代基的数目及其位置有关。例如，1-氯丁二烯-〔1,3〕和2,3-二氯丁二烯-〔1,3〕对亲二烯烃剂无作用，2-氯丁二烯具有正常的活性，而环戊二烯则非常活泼，甚至能与氯乙烯、丙烯基氯及丙烯醇等发生加成反应。环戊二烯与丁烯二酐作用，则生成内甲撑四氢邻苯二甲酐：



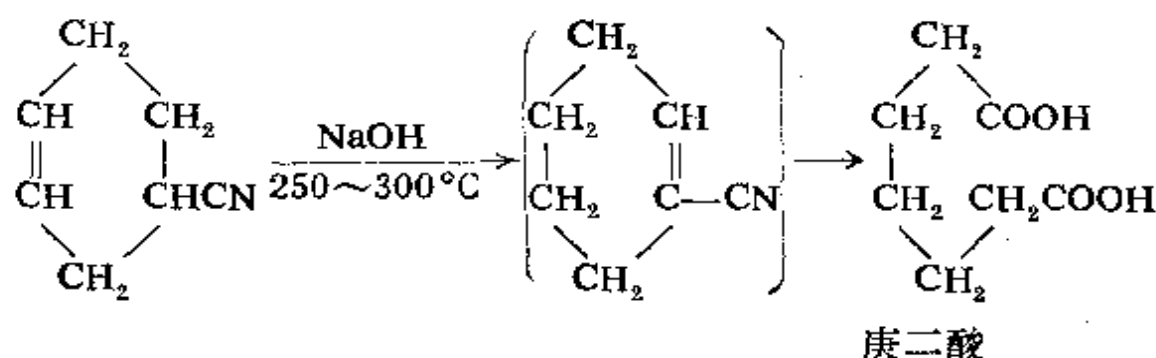
内甲撑四氢邻苯二甲酐

这种酸酐是生产某些树酯的中间体，它的二甲酯可用作杀虫剂。

丁二烯与丙烯腈的迪尔斯-奥尔德反应则生成四氢苯基氰，可用以制取庚二酸。



当四氢苯基氰在250~300°C与苛性钠共熔融，即发生双键和氢原子的转移，并打开环状结构同时发生氰基的水解而生成庚二酸<sup>[27]</sup>。



环戊二烯乙炔及六氯环戊二烯间发生的迪尔斯-奥尔德反应，能生成一种称为艾氏剂 (Aldrin) 的杀虫剂。狄氏剂 Dieldrin 则是它的环氧衍生物，也是一种很有效的杀虫剂。

### 参 考 文 献

- [1] Kraus et al., 6th world petroleum Congress, Frankfurt, 1963, section 4, p. 1.
- [2] Chem. Rev., 1944, 35, 279.
- [3] Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 352.
- [4] Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1946, 42, p. 1.
- [5] Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1373.

- [ 6 ] I.G., B.P.524,918.
- [ 7 ] Eur. Chem. News, Feb.15, 1963, p.25.
- [ 8 ] Petro-Tex Chemical Corp., Belg. p.617890, 617891.
- [ 9 ] Distillers, B.P.933149; 935600; 945707.
- [10] B.I.O.S. 1060.
- [11] Ind. Eng. Chem., 1950, 42,359.
- [12] Hydrocarbon processing 57( 6 ), 160(1978).
- [13] C.I.O.S. <sup>22</sup>/<sub>21</sub>.
- [14] Scientific Design B.P.840028; Goodyear B.P.  
841,351.
- [15] I.F.P., B.P.825,034.
- [16] Chem. Eng., Sept.28, 1964, p.78.
- [17] Du pont, B.P.564,473.
- [18] Distillers, B.P.862,500.
- [19] Hydrocarbon processing, 57( 6 ), 149~162(1978).
- [20] Belgian patent, 770615 to BASF, 1971.
- [21] Hyd. proc. 56( 9 ), 159~162(1977).
- [22] The proceedings of the 7th world petroleum con-  
gress, vol. 5 , p.59(1967).
- [23] Hyd. proc., 1976 Refining process Handbook,  
55( 9 ), p.216.
- [24] Chem. Eng. News, May18, 1964, p.50.
- [25] ibid June14, 1965, p.49.
- [26] F.P. 1,093,096.
- [27] C.I.O.S. <sup>33</sup>/<sub>80</sub>.

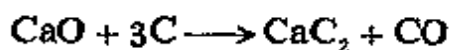
## 第十三章 炔 烃 类

炔烃类的同系物中，以乙炔为最重要，各种有机化合物几乎都可以由它合成出来，被称为有机化学之母。由于石油化学工业的发展，用烯烃原料来制取各种有机物，生产成本要比乙炔法便宜，乃逐渐改以烯烃为基础的生产路线。但如果能够找到更新更有效的乙炔生产方法，使在技术经济上可与烯烃原料相竞争，则在有机工业中，必将重新显示出它的重要性。

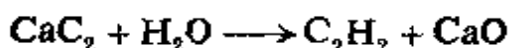
### § 1 乙炔的生产方法

#### 一、碳化钙法

最初生产乙炔的方法是由碳化钙来制取，碳化钙则由石灰及焦炭借高温电弧的作用而生成。



碳化钙



乙炔

当碳化钙用水处理时，可直接获得99%高浓度的乙炔。影响成本的主要因素是产生高温电弧所需的电能，因此碳化钙工厂最好是建立在容易得到廉价电能的地区。

消耗大量的电能是此法的主要缺点，每生产1公斤乙炔约消耗10~11瓩时。为此从三十年代起，就在寻找经济合理的生产方法，并对石油烃为原料制取乙炔的可能性，给予极大的重视。但此法迟迟未能实现工业化生产，这是因为有关它的反应规律，还没有完全掌握的缘故。

## 二、烷 烃 热 解 法

乙炔具有与多数其它烃类大不相同的热力学性质，它是高度吸热的物质，由元素生成1克分子的乙炔，需要消耗54千卡的热量，而且生成乙炔的自由能，不是温度升高，其值增高而是温度升高，其值减少，也就是说，乙炔热力学上的稳定性，随温度的升高而增大。当温度高于1200°C时，乙炔在各种脂肪烃类中成为最稳定的物质，因此有可能由其它烃类来合成乙炔。但是在由烃类制取乙炔时，必须注意到乙炔所具有的特殊性质。这些特性是：第一，乙炔是高度吸热的物质，必须向反应系统引入大量的热，以补偿反应的热效应；第二，温度低于1200°C时，乙炔就变得不如其它烃类稳定，很容易发生分解，因此必须将反应产物快速冷却，以防止生成的乙炔分解成元素。此外，在反应过程中体积增大。例如以甲烷为原料制取乙炔时，由原来的2体积增至4体积。因此减压操作或添加稀释剂，对反应是有利的。



合成乙炔最常采用的脂肪烃是甲烷，其它如乙烷丙烷等也可应用。各种烃类在反应中的热化学性质列于表13-1中。

表13-1 乙炔合成中的热化学性质

反 应	$\Delta H_{298}$ 千卡	不同恒压平衡常数 $K_p$ 的相应温度		
		$K_p = 0.1$	$K_p = 1$	$K_p = 10$
		°C	°C	°C
$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$	90.0	1120	1220	1330
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$	74.4	870	953	1050
$2/3 \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 12/3 \text{H}_2$	70.7	810	890	977
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	41.7	940	1120	1350

从表中可以看到，高于1200°C的温度，有利于甲烷转化成乙炔的平衡；对于较高级的烷烃类，因稳定性不如甲烷，可以

在較低的溫度下得到乙炔。乙烯也能在比甲烷略低的溫度下生成乙炔，但由於它所具有的自由能方程式的斜率有所不同，使乙烯較難達到完全的轉化。關於這個問題，在後面考慮某些乙炔合成的工業方法時再作討論。

乙炔合成的關鍵之一是如何向流動的反應氣體迅速引入熱量的問題。各種合成方法的差別主要在於不同的引入熱量的方式。目前實際上採用的有下列幾種方法：器壁直接加熱法（蓄熱爐加熱），電弧法，部分燃燒法。

根據不同的給熱方法，所用反應器的結構也各不相同，這是每一種方法主要的特徵，下面分別討論各種方法。

### 1. 器壁直接加熱法

我們在第七章中曾經提到，當烴類在  $800^{\circ}\text{C}$  及更高溫度下進行熱解時，常有一定量的乙炔存在。溫度逐漸升高時，乙炔的含量也相應增加，但直至  $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$  的溫度為止，主要的產物仍是乙烯。

由甲烷生產乙炔的條件包括採用  $1400^{\circ}\text{C}$  以上的溫度，極短的反應時間，而且最好在減壓下進行。氣體產物中乙炔最高的濃度可達 25%，但在實際生產中是難以得到的。

熱裂解所需的熱，借已加熱的器壁傳到反應區。由於反應溫度很高（ $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ），實際生產中只能在間歇式蓄熱爐中進行。美國工業規模的熱解過程常採用烏爾夫（Wulff）蓄熱爐〔1〕，這是一種臥式爐，中間有一個不大的燃燒室，兩端與填滿蓄熱填料的兩個反應室相連，用熔融氧化鋁（含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99%）制的異型磚作填料，並由它們形成直徑約 6 毫米的孔道，其結構如圖 13-1 所示。

爐子為間歇操作。在熱解開始以前，先使燃料氣（通常用天然氣）在燃燒室中燃燒，得到的熱氣體進入反應室將填料加熱，待達到要求溫度後，送入原料氣，使之通過已加熱的填料進行裂解。加熱與裂解各階段的倒換和氣流的切換按以下方式進行。



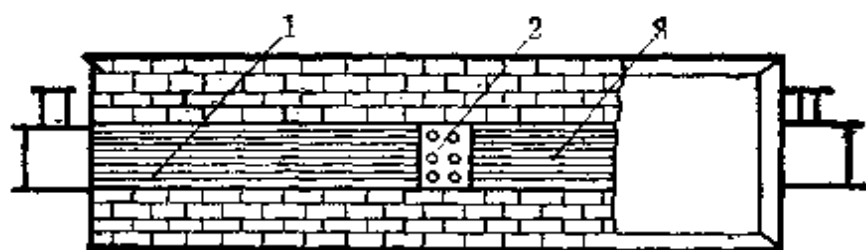


图13-1 热裂解蓄热炉结构图

1, 3—异形砖蓄热填料；2—燃烧室

填料经热解阶段之后，温度降低，表面上并有少量炭沉淀形成。为此先通入水蒸气除去表面的积炭，再通入冷空气，利用炉壁余热进行预热后，送往燃烧室与燃料气进行燃烧，生成的热气体送去加热另一边的填料而后放空。完成加热阶段后，再在它一端以相反方向吹入原料气进行如前的热解。得到的热解气经过前一个反应室的填料，将填料加热而自身被冷却。然后吹入水蒸气再进行重复的加热循环，但方向相反，若第一次从右边进入燃料气，而从左边排出燃烧气，则第二次就从左边进入燃料气，而从右边排出燃烧气。这样，炉子的全部工作循环乃由四个阶段组成：两个加热阶段和两个裂解阶段。由于两个加热阶段和两个裂解的方向相反，使炉子的温度始终保持稳定的状态。通常裂解循环在减压下进行（0.2 大气压），加热循环在常压下进行。为了实现连续生产，蓄热炉常成对操作。

这种方法的传热效率较差，很难达到 $1400^{\circ}\text{C}$ 以上的温度，而裂解甲烷的有效温度为 $1450\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，因此采用的原料主要是丙烷，它所需的温度不高于 $1300^{\circ}\text{C}$ 。

## 2. 电弧法

气体通过电弧迅速加热的方法，曾进行了积极的研究。并在安德列耶夫的著作中作了详细的评述〔2〕。德国于1942年在赫斯厂（Chemische Werk Hüls AG，旧译许尔斯）内建立了一个大型乙炔厂，用煤加氢合成汽油的废气作为生产乙炔的原

料,其组成%(体)为:甲烷,28%,乙烷,28%,丙烷,12%;有时也用含92~95%甲烷的天然气作原料。应用煤加氢废气为原料的电能消耗大致是每生产1公斤乙炔需8.5瓩时,而用天然气为原料时,则约需9.5~10瓩时。

工厂生产用的反应器,电弧在垂直安装的电极之间产生。阳极和阴极都用铁制成,阳极室下部中空并接地。原料气以切线方向高速送进反应器,然后沿电弧进入阳极室,经下部空心部分从反应器出来。电弧长度约1米,温度达2000°C,气体加热温度为1600°C左右。当反应气体通过电弧出来后,应立即用冷原料气急冷,该换热过程不仅使反应产物冷却,同时也使原料气部分裂解产生另一些乙炔。电弧室壁面的积炭现象,可借夹套水的冷却加以抑制。

电弧室的尺寸可根据接触时间的长短加以确定。赫斯乙炔厂有19对电弧(每对电弧年产乙炔5000~6000吨)。最高反应温度1600°C,自天然气至沸程为180°C的石脑油都可用作原料。当以天然气为原料时,所得气体中含乙炔13~14%(包括少量高级同系物),乙烯1%,甲烷30~35%和氢50~55%。甲烷变成乙炔的转化率达50%。此外本法生产中得到较多的炭黑,每生成1吨乙炔约得炭黑50公斤,其性能与乙炔黑相类似,可作为商品出售。应用高级烃类作原料时,乙炔浓度稍有增加,可达16%,能量消耗则有所下降。

美国杜邦化学公司在密西根州建成的年产22000吨的乙炔厂也是用电弧法进行生产,但裂解反应器的结构不同。产生电弧的阴极用碳制成,并位于圆筒形电弧室的中心,而以具有水夹套的铜反应器壁面作阳极。这个方法的特点是磁圈绕在电弧室的周围,电弧借电磁力作用顺着气流的方向伸展,保持稳定,并以每秒7000转的速度转动。电弧把一次原料气热至1580°C以上,并在电弧的下方立即送入二次原料气(分子量16~150),使裂解气以极快的速度冷至1080°C,同时还由于二次原料烃的裂解生成一部分乙炔,提高了成品的产率;最后裂解气借水冷

急冷至800°C以下。

当用甲烷作一次原料、丙烷作二次原料时，上述杜邦法得到的裂解产物中含有22.5%（体）的乙炔，而只含0.5%的一氧化碳。两种原料的总产率达77.8%，每吨乙炔的能量消耗，包括提纯所需的能量在内约为15000千瓦时〔3，4〕。

采用等离子体电弧作为裂解的热源获得人们的重视。这项发展是由纳普萨克-格里希姆（Knapsack-Griesheim）提出来的。该法应用3500~4000°C的高温电弧，并在氢气流中进行操作，使氢产生原子氢。将此高温原子氢与原料气接触，在其再转变成正常氢分子的过程中，给出原子态含有的能量。采用氢气作载体的好处是能够抑制炭沉淀的形成，这不仅可提高乙炔的产率，同时也不像赫斯法那样需要经常清洗及更换电极的麻烦。

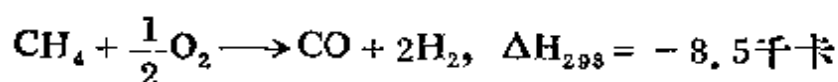
在纳普萨克-格里希姆的反应器中，氢气从电弧区的上方进入；部分原子化的氢流入反应器，与切线方向高速引进的原料烃接触。原料气在锥形反应器内的流动情况与旋风分离器中的气体流动相类似。原料气首先沿着反应器的器壁向上流至电弧室，然后沿轴下流与原子氢一同离开电弧室。从反应区出来的产物送至第二反应区，在这里与切线方向进入的新鲜原料气混合，这样就有可能发生额外的裂解，并使裂解气进行初步的急冷。最后再用水冷，以达到所希望的冷却温度。这个方法的能量消耗包括乙炔的提纯在内约为10000底时/吨乙炔。以石脑油为原料的裂解气中含乙炔13.8%（分子）。乙炔产率为36%〔5〕。

美国文献中曾报导了能够达到22000°C高温的等离子喷射反应器〔6〕。罗马尼亚、捷克、日本等国家也做了许多研究工作〔7~9〕。电弧法的主要优点是容易获得所需的高温，副产物的生成量较少以及具有较高的乙炔产率。它的缺点是能量消耗大，不易调节电弧的长度和可能产生炭沉淀。此外，在急冷过程中的大量热损失也是一个严重的缺点。

电弧法还有其它的改进，其中包括电弧在液态烃例如瓦斯油或煤油的表面下产生，这样生成的气态产物能够立即被冷液所急冷；应用液态烃的操作方法例如使冷油喷过电弧，或用泵将新鲜冷油通过电极，借以冷却气态反应产物等。所有这些方法得到的生成物，常是一种相当复杂的气体混合物，但其主要组成与气态原料烃得到的基本相同。一个典型的例子是采用一种展开的电弧，并使烷烃气体或液态烃蒸气循环通过电弧区。这个方法能够得到乙炔含量达10~14%（体）的气体；以甲烷为原料的能量消耗约10瓩时/公斤乙炔。

### 3. 部分燃烧法

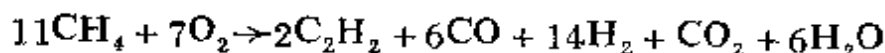
利用气态烃类部分燃烧产生的热提供乙炔生产所需高温的设想，已经有了半个世纪的历史，它们的反应是：



费希尔 (Fischer) 和皮切里尔 (Pichler) 的工作首先指出了上述过程的可能性<sup>[10]</sup>。而萨克斯 (Sachsse) 和巴托洛米 (Bartolome) 的工作则完成了实际生产的工艺流程<sup>[11]</sup>。现在美国、西德、日本和意大利都采用此法进行大规模的生产。

部分燃烧法得到的乙炔在火焰中生成，它的主要困难是必须保证燃烧的稳定性和防止火焰的回火。图13-2表示工业装置中所用的一种炉子的构造，是由萨克斯提出来的。

甲烷（天然气）和氧分别预热至550~600℃后进入炉的上部，在此迅速混合。混合气中含氧37~38%，经炉体扩散部分及分布板进入反应区，形成一些单个的气体火舌，在这里一部分甲烷燃烧生成一氧化碳和水，另一部分甲烷生成乙炔。整个过程可用下面的总反应式近似地来表示：



距分布板下面 220 毫米处装有环形的水喷头，使反应产物快速冷却。气体在反应区的停留时间不多于0.01秒。从炉中

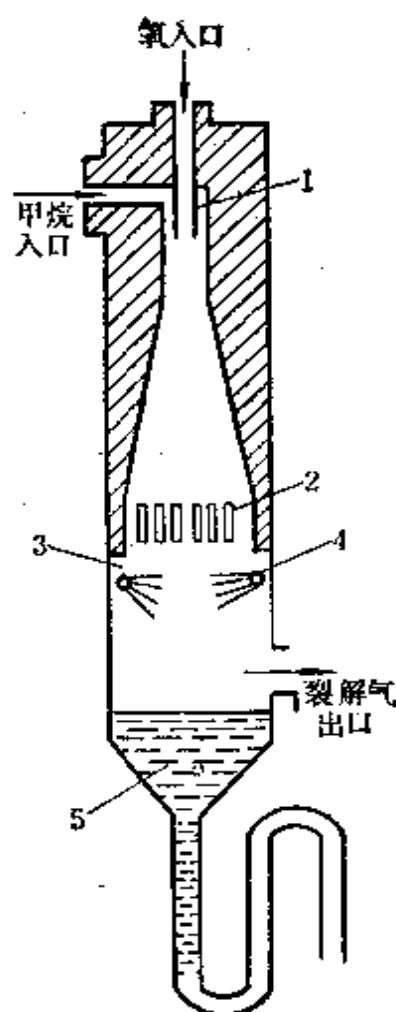


图13-2 部分燃烧法裂解炉  
1—混合装置；2—分布板；3—  
反应区；4—水喷头；5—水封

出来的粗气含乙炔8%（体）， $C_2H_4$  0.5%， $CO_2$  4%， $CO$  26%， $H_2$  54%， $N_2$  3%及甲烷4%。当用液态烃例如石脑油作裂解原料时，裂解气中的乙炔浓度可达9.3%（体）。乙炔的产率大致是每生产1吨乙炔约需4.1吨甲烷或4.2吨石脑油，氧的消耗量则前者为每吨乙炔4.9吨，后者为每吨乙炔4.3吨。部分燃烧法的能量消耗无论用气态烃原料还是液态烃原料，即使包括空分车间所需的能量在内，都比上述电弧法或碳化钙法低得多。典型的能量消耗约为每吨乙炔3000千瓦时。

借部分燃烧法制取乙炔时，最好用氧作燃烧剂，如果在空气 中进行燃烧，不仅会浪费大量的热，而且裂解气中的乙炔浓度也太低，最多不超过3%，要提纯

这样稀的产物是一个十分困难的问题。裂解气的冷却过程，最初的工艺是用水急冷，但近年来多已改用高沸点油作急冷剂。这种方法的好处是可以大大降低碳和一氧化碳的生成量，同时还能在急冷中洗掉大部分的炭，简化了后处理的过程。

另一种工业规模的部分燃烧法是S. B. A.法（比利时氮素化学公司 *Société Belge de L'Azote*）。较早的设计也是选用甲烷为原料，先将甲烷（天然气）和氧分别预热至 $650^{\circ}C$ ，然后在燃烧炉中进行混合。氧的作用消耗掉部分甲烷，并使气体混合物迅速升温至 $1400^{\circ}C$ 左右。裂解气中的乙炔含量为8%

(体),以原料气碳重量计的乙炔产率达30~32%。乙烯的浓度很低,只有0.3%。

燃烧炉的炉体用不锈钢制成。为了避免混合气在高温下的过早燃烧,充分的混和是非常重要的。有效的混和可借助于采用多喷嘴或一种文丘里装置的设计来实现。反应室中1400°C高温下的接触时间最好不超过0.003秒。炭沉淀的生成量则借助反应室内壁形成的流动水帘减至最低额。

意大利蒙特卡蒂尼(Montecatini)法最初也是以天然气为设计基础的。该法不同于其它方法之处在于采用较高的操作压力(4~6大气压)。由于压力较高的结果,在将甲烷与氧的混合气预热至500°C的过程中,难免会发生过早燃烧的现象,影响反应顺利的进行,直至后来发现在混合气中添加2%的水蒸气,能对燃烧极限产生显著的效果,才算解决了这个困难。至于为什么要在压力下反应的理由,一方面是因为得到的天然气常具有一定的压力,另方面也因为乙炔的提纯及其工业应用都需要高压,这样就使压缩费用大为节省。此外,采用高压水冷对于除炭作用比较有效,因为高于100°C的水容易使炭湿润,同时水在较高温度下的冷凝,也有利于热的回收。但高压操作将导致乙炔发生较多的分解,使产率从30%(重)降至23%。

美国道化学公司的生产过程与上法类似但不用高压,反应条件大致如下:原料气的预热温度800~900°C;反应温度1430~1500°C;压力1.1大气压;反应时间0.005秒。裂解气中的乙炔浓度8.6%(体),每生产1吨乙炔约需甲烷4.1吨和氧4.2吨[12]。

苏联的科学工作者研究出另一种制取乙炔的反应炉,其结构如图13-3所示[13]。该炉与萨克斯炉不同之处在于乙炔的生成是在单管中进行的。甲烷-氧混合气以高速度经喷嘴送入反应管,在管中形成高湍流的燃烧气。从管中出来的裂解气用水喷射快速冷却。气体在反应区的停留时间为0.004~0.006秒。为了使火焰连续燃烧不致中断,另从一个不大的燃烧室引入氧

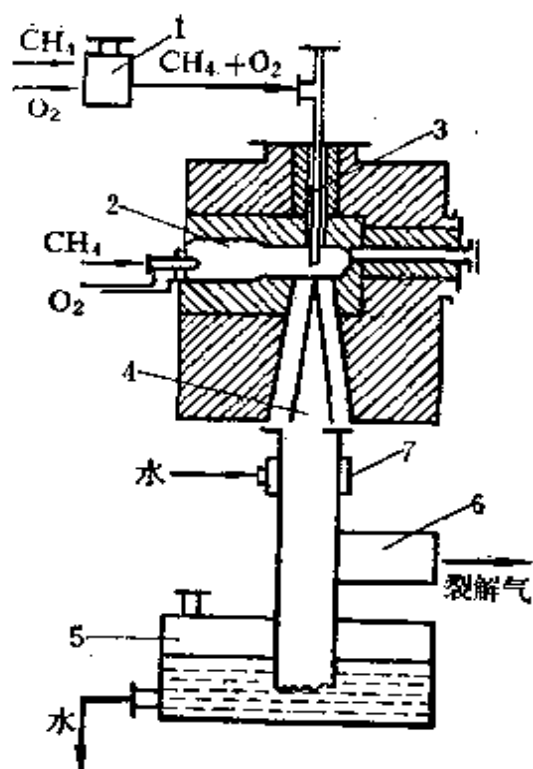


图13-3 中间实验用的反应炉简图

1—混合器；2—燃烧室；3—喷嘴；4—反应管；5—水封；6—裂解气出口；7—急冷水喷头

28%， $H_2$  58.5%， $N_2$  3.3% 及  $CH_4$  4.8%。这种尾气是化学合成的优良原料，因所含成分与合成气十分接近。将其中的一氧化碳经与水蒸气进行转化后可制得氢，适用于加氢过程和合成氨的生产。该气体还可直接用于甲醇合成和烃类的费-托氏合成。因此采用这种流程制取乙炔时，可使天然气得到更合理的综合利用。

部分燃烧法具有以下一系列的优点：能量消耗低，容易产生 $1500^{\circ}C$ 以上的温度，适于裂解天然气以及能使天然气得到合理的综合利用。它的缺点是氧的消耗量较多，裂解气中的乙炔浓度不高，需要较大和较复杂的分离系统。

气并在该燃烧室内将少量甲烷与氧一同送入。由于甲烷在氧中燃烧，使氧的温度升至 $700\sim 800^{\circ}C$ ，将此已加热的氧与喷嘴出来的气流混合，以保证火焰稳定，连续燃烧。稳定火焰的用氧量为总氧量的5~10%。管径25~30毫米的反应炉，其处理能力约 $1000\text{米}^3\text{时}^{-1}$ 。由于这种炉子的热损失很少，故氧耗量可比萨克斯炉减低5~10%。而两种炉子所得气体产品的组成则几乎相同。

裂解气经分出乙炔后，剩余气体有如下的体积百分比： $C_2H_2$  0.1%， $C_2H_4$  0.5%， $CO_2$  4.5%， $O_2$  0.3%， $CO$

## § 2 两阶段火焰法制乙炔

两阶段火焰法的发展,最初是为了易于使用液态烃作原料,其次则是能够提供与乙炔共生的乙烯产物。目前这个方法还没有发展到与部分燃烧法同样的规模。它的主要特点是用以升高原料温度的燃料,并不是原料本身的一部分,而是另一种燃料油。

一个典型的例子是赫司特(Hoechst)高温热解法。可用的原料极其广泛,从甲烷至中温馏出物都可用作热解的原料。所需的热量借各种油料与氧的燃烧得到,而最好的办法是利用过程本身的废气。在燃烧炉火焰的顶端喷射水蒸气,使温度降到2500°C左右,紧跟着立即送入原料烃。反应时间约0.001秒,这时反应气体的温度升至1200°C左右,须马上用水急冷。

赫司特法的一个重要的特点是可以任意改变乙炔和乙烯的相对比例,改变的范围从80:20~30:70。当用石脑油作为裂解原料时,乙炔与乙烯的重量总产率可达50~54%<sup>[14]</sup>。

经过改进的SBA法是专门为裂解液态烃而设计的。裂解所需的温度借燃烧适当的油料获得,它可以是液体燃料,可以是气体燃料,也可以是过程本身的废气。将得到的燃烧气体高速通过反应器,并在其中喷入石脑油蒸气。反应时间可以根据具体要求随意调节,一般在0.001~0.005秒之间,反应后须立即进行急冷。已预热至600°C及2大气压的水蒸气经狭缝进入燃烧炉,使在火焰的周围形成一层帘幕,并与燃烧气混合以完成燃烧过程。燃烧炉的上部装有一个碳化硅(金钢砂)环,借以构成燃烧室。正确的反应条件可根据对产品的要求加以变动,乙炔与乙烯的总产率大致为原料烃碳重的50%左右。

一个具有代表性的方法称Kureha(吴羽化学工业株式会社)法,它是专为这个目的发展起来的<sup>[15]</sup>。该法的特点是利用过程本身的废气来产生2000°C的燃烧气。石脑油经预热至500°C



并进行气化后，与燃烧气一同以高速射入反应室中。在上述条件下得到的乙烯和乙炔，其分子比为1.0~1.2，两者的重量总产率近似50%。

这些能同时获得乙烯和乙炔的方法，它们的发展远景主要取决于这种混合气用于有机合成中的技术经济指标。有些化工产品能同时由乙烯及乙炔制成，而且一种反应生成的副产物，正是另一种反应的原料，使两者起到相辅相成的效果。例如在用平衡法制取氯乙烯的过程中，乙烯借氯化作用生成二氯乙烷，再经脱氯化氢反应而生成氯乙烯，得到的氯化氢副产物，正是乙炔制氯乙烯的必需原料。如果乙烯与乙炔两者的比例恰能使氯化氢基本用完，也就是说两者达到平衡的状态，这样既可免去强腐蚀性氯化氢气体的后处理问题，又能获得综合利用的目的，它的技术经济指标是十分有利的。但对于其它的情况，譬如只需单纯的乙炔，就不一定采用这种方法。

### § 3 乙炔的分离

由烃类制取乙炔的各种方法中，所得乙炔的浓度一般都不高（8~14%），同时成分也比较复杂，所以乙炔的分离、精制和浓缩，在制取高质量乙炔的生产过程中是十分重要的关键。表13-2所示为几种典型方法所得反应气体的组成。

分离乙炔的方法大多是基于乙炔在一些溶剂中具有较大溶解度的特性来实现的。表13-3列示了乙炔在各种溶剂中的溶解度。在室温下作为通用溶剂的有水、丙酮、二甲基甲酰胺等，其中丙酮因价廉易得，吸收量又多，常用于乙炔的加压存贮；在实际应用时，如果把丙酮吸收在多孔物质例如硅藻土或活性炭中，操作更为安全。

常用的两种浓缩乙炔的主要方法都是借溶剂的选择吸收来实现的。较早的方法是用加压的水来吸收，以后由于水的吸收量不大，因此新建工厂多倾向于改用有机溶剂的吸收。不过水的

表13-2 几种乙炔生产方法所得气体的组成, % (体)

组 分	热裂解法		电 弧 法		部分燃烧法	
	甲烷	丙烷	赫斯	等离子体	甲烷	石脑油
乙 炔	7.1	10.0	13.2	13.8	8.0	9.3
乙 烯	0.9	3.8	3.8	10.5	0.2	0.2
甲 烷	28.0	15.0	24.4	9.0	4.2	4.2
乙 烷	0.05	0.1	4.4	1.6	0.2	0.2
一氧化碳	1.2	6.9	1.3	0.1	25.8	37.3
二氧化碳	7.8	1.6	—	—	3.4	3.9
氢	48.3	55.7	46.4	60.3	56.8	43.5
乙炔同系物	0.4	0.4	2.6	2.4	0.2	0.3
其它烃类	0.4	0.6	2.4	1.6	0.2	0.2
氧、氮、氩	5.6	5.9	1.5	0.7	1.0	0.9

表13-3 常压下乙炔在一些溶剂中的溶解度

溶 剂	温 度 °C	单位体积溶剂中 溶解的乙炔体积 (标准状态)
六甲基磷酸胺 $[(CH_3)_2N]_3PO$	25	43
二甲基甲酰胺 $HCON(CH_3)_2$	25	33
二甲亚砜 $(CH_3)_2SO$	25	32
丁撑亚砜 $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \\ CH_2-CH_2 \end{array} \rangle SO$	25	31
乙醛 $CH_3CHO$	25	24
丙酮 $(CH_3)_2CO$	25	19
四甘醇二甲醚 $(CH_2OCH_2)_3(CH_2OCH_3)_2$	25	19
磷酸三乙酯 $(C_2H_5O)_3PO$	25	19
丁内酯 $O-CH_2CH_2CH_2CO$	25	15
乙腈 $CH_3CN$	25	14
乙醇 $C_2H_5OH$	18	6
水 $H_2O$	20	1
石蜡油 $C_nH_{2n+2}$	0	1

吸收法, 在一些老厂中, 仍有继续采用的。

制取乙炔时生成的反应产物相当复杂, 既含有脂肪烃, 又含有芳香烃, 还有一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、氢氰酸以及

氧、氮等气体，从中分离出乙炔实非容易。为了简化分离过程，一般常在吸收以前，先进行预处理，使气体中最终只含甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 及高级炔烃。预处理过程大致如下：反应气中的炭沉淀借水冷或油冷并用旋风分离器将其除去；如果气体中含有芳烃可借油洗法脱除，同时还能吸收大部分二乙炔；硫化氢用氧化铁吸收；氢氰酸则用水吸收法加以分离。预处理的方法可依生产条件的不同而有所改变。

传统的选择溶剂是加压的水，虽然目前已很少应用，但仍有参考价值，它的工艺过程大致如下。经过初步净化后的裂解气压缩至19大气压左右，使乙炔的分压约达2.5大气压；压缩气体与溶剂水逆流接触，以加速乙炔的溶解。18°C时水的最低理论用量每磅乙炔为37加仑。

未被吸收的气体主要含有  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{N}_2$  及不多于0.1%的乙炔，送往林德分馏车间，将它分离成为98%纯的 $\text{H}_2$ ，98%纯的 $\text{C}_2\text{H}_4$ ，甲烷-乙烷馏分和 $\text{N}_2$ - $\text{CO}$ 混合气等几个部分，其中甲烷-乙烷馏分送回裂解车间， $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 及 $\text{C}_2\text{H}_4$ 则用于其它的有机合成。

采用有机溶剂的分离过程，将遇到与浓缩丁二烯同样的麻烦，即需要同时除去比乙炔容易溶解和较难溶解的杂质。通常较难溶的杂质可在中间塔中用纯乙炔从溶液中清除出去，而较易溶的杂质则在溶液分出乙炔后，借汽提法把它们汽提出来。

在乌尔夫方法中，裂解气先经静电除尖器除去炭沉淀，然后在11大气压及常温下溶解在二甲基甲酰胺溶剂中。所得溶液在中间塔中减压至1~2大气压，于是比乙炔较难溶解的组分就被分离出来；但与此同时也可能有相当数量的乙炔一同从塔顶放出，因此这些气体必须循环回到吸收系统。二甲基甲酰胺溶液经过上述处理后已不再含轻组分杂质，但仍保留所有的甲基乙炔；将此溶液送入乙炔汽提塔，进行常压操作，这时纯乙炔从塔顶馏出，而甲基乙炔则仍溶在二甲基甲酰胺中。在二甲

基甲酰胺循环返回吸收塔以前，必须将溶解的甲基乙炔解吸出来。

在所有的分离方法中都需要除去炭灰、焦油（如果有的话）及二乙炔。二乙炔可借油洗、硫酸处理或用少量选择溶剂吸收的办法脱除。在乌尔夫法中，二乙炔及任何未被解吸的乙炔可在乙炔吸收塔中用过程尾气进行汽提，并将所得产物循环返回分离系统中。

上述操作条件是作为中间厂的数据发表的，但人们认为，在大规模的工业生产中基本上也是适用的。

溶剂的选择除了溶剂本身的分离特性外，主要还取决于工厂的实践经验和当地的供应情况。BASF法（西德Badiseda Anilin and Soda FabrikAG 巴斯夫公司旧译巴登苯胺及纯碱公司）最初用水作溶剂，由于水的吸收能力较差，也曾考虑过选用二甲基甲酰胺和丁内酯，最后确定了以N-甲基吡咯烷酮作为分离乙炔的选择溶剂。吸收过程在10大气压的压力下进行。

SBA（比利时氮素公司）采用液氨作为分离乙炔的溶剂。操作过程是首先借苛性钠水溶液或氨水的洗涤除去  $\text{CO}_2$ ，再用煤油洗涤脱除芳烃。主要的吸收过程在1大气压及  $-70^\circ\text{C}$  温度下进行，然后在  $25\sim 40^\circ\text{C}$  及适当压力下进行解吸和蒸馏，从溶液中分离出乙炔。二乙炔聚合体也溶解在液氨中，但是由于氨的沸点正好介乎乙炔与聚合体的沸点之间，因而后者在提取乙炔的过程中，能始终保留在溶液中，直至最后需要净化溶剂时，才把它除去。

在蒙特卡蒂尼方法中，先将裂解气压缩至14大气压，然后与  $-70^\circ\text{C}$  的甲醇接触。得到的吸收液加热至  $20\sim 60^\circ\text{C}$  进行解吸，释出乙炔，再借分馏法从尾气中分离出乙烯、甲烷及合成气馏分。

赫司特法没有说明所用的溶剂，根据一个有关的专利推测，它可能是一种由二甲基甲酰胺和1,4-氧硫杂环亚砜（1,4-Oxathianesulfoxide）组成的混合液。

应该指出的是，在进行乙炔的分离以前，必须预先清除掉气体中含有的炭黑和乙炔同系物。炭黑的存在会污染容器和堵塞压缩机管道，妨碍正常操作。乙炔同系物包括二乙炔、甲基乙炔、乙烯基乙炔等则容易形成聚合物，并有引起爆炸的危险。

气体中的炭黑可借助于充有焦炭的过滤器、袋滤器、静电除尘器或油洗法将其除去。采用电弧法制取乙炔时，常有相当多的炭黑生成，其性质与乙炔黑相近似，是制造干电池的优良材料，回收后可作为商品出售。但在部分燃烧的方法中，炭黑的生成量不多，借过滤法或油洗法将其除尽即可。

脱除乙炔同系物的过程有各种不同的方法。例如，以水作溶剂分离乙炔时，可先用索拉油除去同系物；以二甲基甲酰胺溶剂进行分离时，则常在乙炔吸收主塔前的小塔内用同样溶剂将其除去。从部分燃烧裂解气中分离乙炔时的另一个复杂问题是还需要分离二氧化碳，而两者的溶解度又是非常接近的，因此在分离乙炔的过程中，必须将含有二氧化碳的乙炔，再用碱液或乙醇胺溶液脱除二氧化碳。图13-4所示为用水溶剂分离燃烧裂解气中乙炔的工艺流程简图。

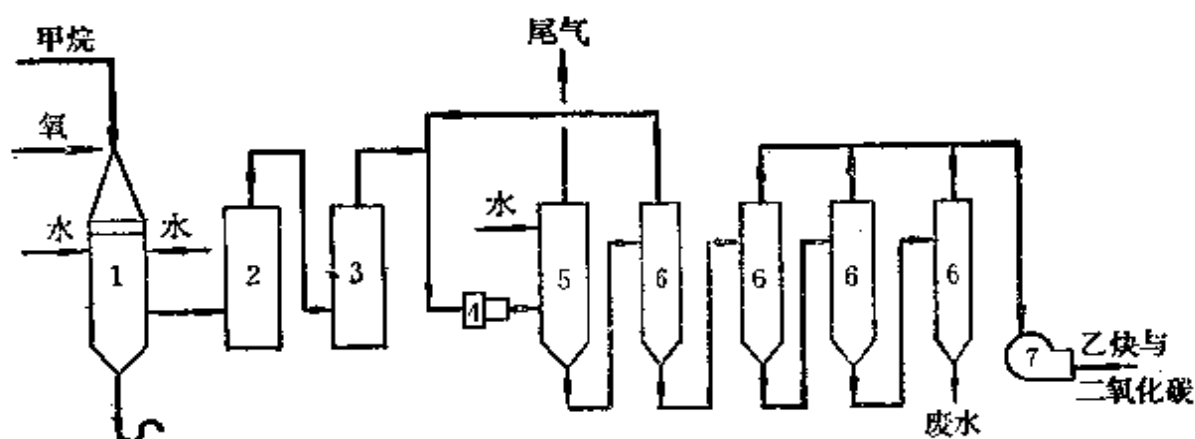


图13-4 以水为溶剂分离乙炔的工艺流程示意图

- 1—燃烧炉；2—炭黑过滤器；3—乙炔同系物分离塔；4—压缩机；  
5—吸收塔；6—第一、二、三、四解吸塔；7—真空泵

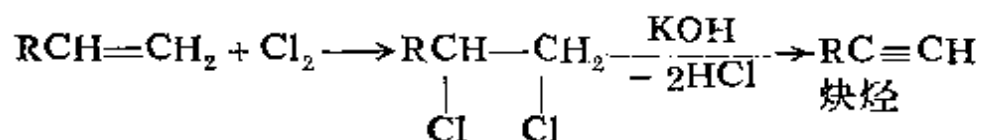
裂解气体经清除炭黑及乙炔同系物后压缩至19大气压，并从底部进入填料吸收塔。压缩气压与塔上部流下的喷淋水逆流接触，使出塔尾气中含有的乙炔不高于0.2%。富含乙炔的水溶液依次通过四个解吸塔，并将压力逐次减至2、0.5、0.2和0.1大气压。第一解吸塔解吸出来的气体含乙炔30~40%，返回压缩机用以增加粗气中的乙炔浓度；其余解吸塔在减压下操作，分离出的气体合并在一起，它们是含30~40%二氧化碳的乙炔，须再用碱液或乙醇胺溶液除去CO<sub>2</sub>，以获得97~98%纯度的乙炔。

近年来在化学工业中有直接利用烯乙炔的倾向。未经提浓的粗气体经清除炭黑及乙炔同系物后，即进行化学合成，然后分出生成的产品。通常这种方法适用于以下情况，即假如产品的分离比乙炔的提浓容易得多，并足以补偿因增大反应器容器所多耗的费用。现已应用于丙酮、乙醛和氯乙烯的生产。

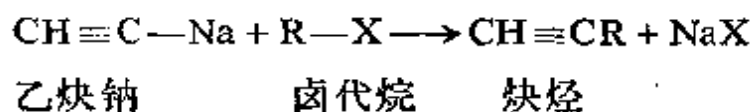
## § 4 高级炔烃的生产

在用石油原料制取炔烃的过程中，高级炔烃一般含量都很少，最多不超过0.1%或是在反应条件下，难以保证这些产物的存在。所以如果需要这些化合物的话，通常都是采用化学合成的方法。

制取高级炔烃的路线主要有两条：一条是在相应的烯烃分子中添加1分子的氯或溴，然后与苛性钠或苛性钾作用除去2分子的氯化氢或溴化氢而生成所需的产物：

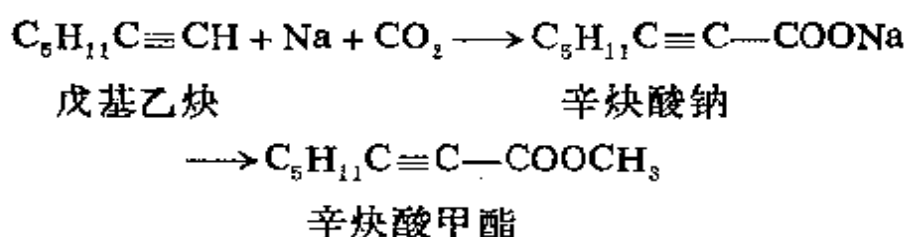


另一条是在液氮中使乙炔钠与氯化烷作用而制得：



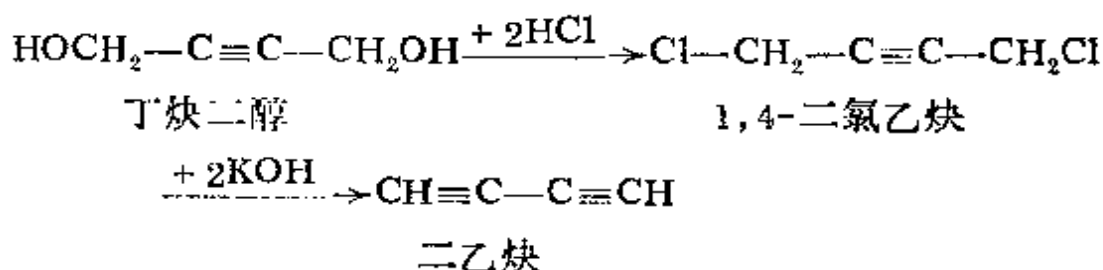
乙炔钠与氯甲烷作用生成甲基乙炔，它是MAPP气的一种重要成分。所谓MAPP气乃石脑油深度裂解制取乙烯时分离出来的一种混合气，其中含甲基乙炔28~29%，丙二烯32~34%，丙烯10~11%及丙烷24~26%，在美国用作切割气，具有介于乙炔与丙烷之间的性质。

目前烷基乙炔在合成工业中还没有获得重要的应用，但今后烷基乙炔必将成为石油化学工业的一种重要基料。由正庚烯得到的戊基乙炔曾用来制取合成香料辛炔酸甲酯，反应过程如下：



乙炔的不饱和基取代物比较重要，例如它的乙烯基取代物乙烯基乙炔， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，就是制取氯丁二烯的中间体。乙烯基乙炔由乙炔借酸性氯化亚铜的作用制成，它也少量存在于石油高温裂解的气体产物中。

二乙炔， $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，具有一定的重要意义，因为它是甲烷及低级烷烃高温裂解制乙炔时含量最多的副产物。如果需要的话，可在裂解气进行油洗及碱洗以前，借 $-78^\circ\text{C}$ 的液化作用从浓缩乙炔中冷凝出来，再经分馏提纯，使与甲基乙炔及丁二烯分离而得成品。二乙炔在 $+10.3^\circ\text{C}$ 时沸腾，有强烈的爆炸性。它也能由丁炔二醇通过1,4-二氯丁炔与酒精碱液的作用而制成：



它的化学性质了解得很不够，还需要进一步的研究。

## § 5 乙炔的主要反应及其工业新用途

在四十年代以前，乙炔曾是有机合成工业的基础，许多重要的有机产品，几乎都是以乙炔为原料制得的，其中主要的反应及其用途包括：(i) 氯化反应生成各种氯代乙烯，用作溶剂；(ii) 水合反应生成乙醛，用作合成原料；(iii) 氯乙烯合成，用于聚氯乙烯的生产；(iv) 醋酸乙烯酯合成，用于聚醋酸乙烯，聚乙烯醇及其它共聚物的生产；(v) 乙烯基乙炔合成，用于氯丁橡胶的生产；(vi) 丙烯腈合成，用于合成纤维的生产。

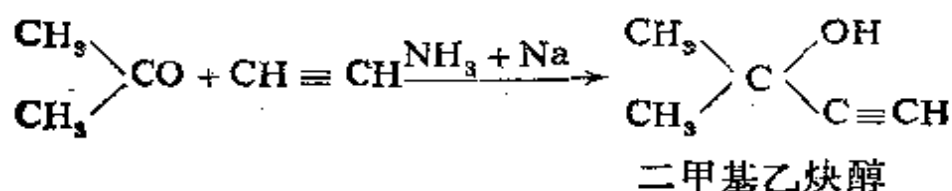
但自从1940年以来，随着石油化学工业的迅速发展，新的合成路线不断出现，上述所有乙炔的工业应用，都在不同程度上遇到强力的竞争对手。例如氯乙烯能由乙烯制成，乙醛由乙醇或直接由乙烯制成，丙烯腈几乎已完全改用丙烯的生产路线。由乙烯制取醋酸乙烯酯和三氯乙烯以及由丁二烯制取氯丁二烯的新方法，也早已实现工业化生产。

由于石油原料价廉易得，使乙炔的应用范围受到一定的限制；但是从有机化学的角度来看，乙炔是化学性特别活泼的有机物，它的主要障碍是生产费用较高，如果在这方面的的工作能够有所突破，还是有发展前途的。近年来有关乙炔化学的研究，多侧重于乙炔的加压反应，而这些新发展又多是以德国 Reppe 氏所进行的先驱工作为基础的。Reppe 的主要工作包括：乙炔对羰基化合物的加成；乙炔的聚合反应；乙炔对醇类的加成；乙炔与一氧化碳的反应等[16]。

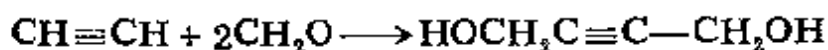
### 一、乙炔对羰基化合物的加成

在液氮和金属钠的存在下，乙炔能加入醛类及酮类分子中而生成乙炔醇。例如：





Reppe 发现了一种较好的新方法来实现上述的反应，并能与最简单的甲醛作用而得到很高的产率。反应在压力下的水溶液中进行，用乙炔铜作催化剂，得到的主要产物为丁炔-2 二醇-[1,4]，由 2 分子甲醛加入 1 分子乙炔中而生成。



丁炔-2 二醇-[1,4]

反应过程是在 90~110°C 及总压力为 5 大气压的条件下使乙炔及甲醛水溶液自上而下并流通过铜-铋催化剂进行的。这是一个放热反应，气相反应的  $\Delta H$  为 -55 千卡，液相反应的  $\Delta H$  为 -22 千卡。为了能很好地控制反应的温度，可得一部分生成的丁炔二醇循环流动，以保持甲醛的浓度不超过 12%。转化装置由两个串连的反应器组成，乙炔的用量应稍许多于理论值，并使从转化器出来的反应液保持含有 0.5% 左右的甲醛。转化产物约含 33% 丁炔二醇的水溶液，借蒸馏法分别除去甲醛、丙炔醇及甲醇等杂质后，所得 35~40% 的丁炔二醇水溶液，可以直接用于丁二烯的生产。

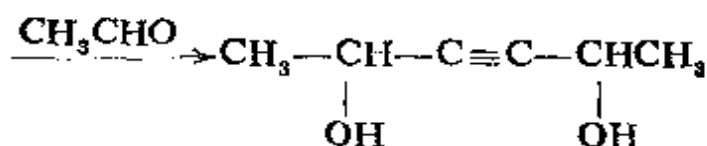
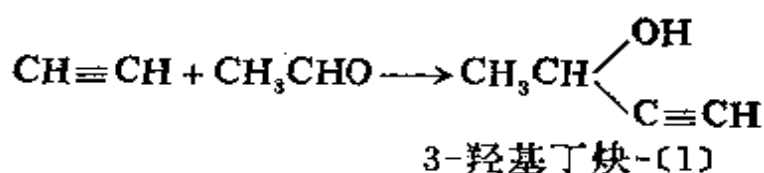
催化剂由 12% 铜及 3% 铋组成，以氧化物的形式载在粒状的硅胶上；这些氧化物当与乙炔接触时就转变成乙炔化合物。真正的催化剂相信是一种由 1 分子乙炔铜与 1 分子乙炔组成的复合物， $\text{CuC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ ；这种复合物只在乙炔气流中才是稳定的。铋的加入主要是起到促进剂的作用，催化剂的寿命约 2~4 个月。丁炔二醇的产率为甲醛的 90% 及乙炔的 80%。纯丁炔二醇在常温下为白色斜方晶体，熔点 58°C，沸点 238°C。

在制取丁炔二醇的反应过程中，也生成少量丙炔醇， $\text{CH} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ；如果改变反应的条件，甚至可使其成为主要产品。当选取 40% 的甲醛水溶液为原料，用等重量的四氢呋喃

稀释后，在8~10大气压及100~110°C的条件下与过量的乙炔逆流接触，可以得到80%产率的丙炔醇。它在常温下为无色液体，沸点114~115°C；能溶于水、醇和醚中，但不与脂肪烃相混合。

丁炔二醇在电镀浴中用作酸浸液的抑制剂，也用于清漆及涂料的配料。从加氢开始经过一系列的合成反应，最终生成丁烯二醇和丁二醇，这是以前德国生产丁二烯的方法。目前它的工业用途主要已集中在丁内酯的生产上，用以制取吡咯烷酮及其衍生物。丙炔醇及其衍生物用于阻蚀剂及土壤烟熏剂的配制，它们也是多种医药及农业化学剂的中间体。

在类似的条件下，乙炔也能与乙醛反应，使1个或2个分子的乙醛加入乙炔分子中而生成3-羟基丁炔-〔1〕或2,5-二羟基己炔-〔3〕



2,5-二羟基己炔-〔3〕

以丁二醇为起始原料的一系列合成反应，在工业上有着重要的意义。丁二醇借铜催化剂的脱氢作用形成丁内酯；再在200°C及压力下使丁内酯与氨作用而制成2-吡咯烷酮，得到的吡咯烷酮产物还可以在10~20大气压、115~125°C及碱性催化剂的存在下再与乙炔反应生成乙烯基吡咯烷酮。另外一种衍生物为甲基吡咯烷酮，可用作乙炔及芳烃的萃取溶剂。

丁内酯在农业化学剂的合成方面也有某些应用，并曾考虑用作乙炔提纯的溶剂。2-吡咯烷酮本身还能够转变成通常称为尼龙-4的高聚物；而其中最有意义的应用是制取乙烯基吡咯烷酮，用作生产聚乙烯基吡咯烷酮的单体。这种单体易溶于

水，能在水溶液中借氨和过氧化氢的作用发生聚合，形成的聚合物也是水溶性的，可与血蛋白相混溶，并与角朊、青霉素及碘等形成复合物。这种聚合物曾用作血浆稀释剂及其它的医药用途；此外在彩色照相及织物染色等方面也多用之〔17〕。

在乙炔与乙醛的缩合作用以及乙炔的其它反应中，采用5~20大气压的高压和循环是十分必要的。以前人们都认为乙炔在1.5大气压以上的操作是很不安全的，但是现在已经找到适当的方法，可以在大规模生产中进行安全作业。该法所用的压缩机是直接冲程式的标准设备，低速操作，压缩比为2~3:1，使各级之间有着足够的冷却时间。火焰消除器由填有螺线圈或雷氏环的长管构成，装在每个压缩机的后面。管线应尽可能短细，大口径的管道须填充0.25英寸直径的短管。采取这些措施后可以有效地消除分解热，防止可能的爆炸，避免产生突然增加的工作压力。厂房建筑至少能经受住比正常工作压力大10倍的强度。在某些情况下，乙炔也可以用惰性气体例如氮气加以稀释，以保证安全操作。

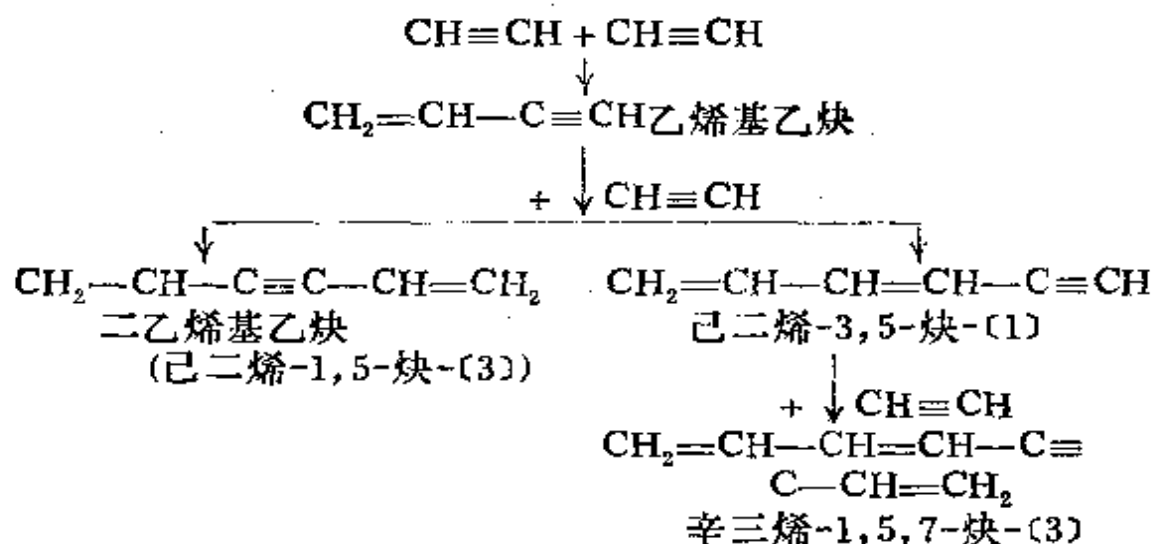
将乙炔加入醛或酮分子中生成炔醇类的过程称为乙炔化反应，例如乙炔与丙酮作用生成甲基丁炔醇的反应。它是制取多种医药的中间体，已在美国大规模生产，而更有意义的是在S.N.A.M.法中作为合成异戊二烯时的第一步反应。

乙炔与甲乙酮反应形成的甲基戊炔醇，在医药中供作镇静剂，用液氨中的金属锂作催化剂。由乙炔与甲基乙烯基酮制得的甲基戊烯炔醇是生产维生素甲的中间体。

## 二、乙炔的聚合反应

乙炔借酸性氯化亚铜催化剂的作用生成乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔等的线性聚合反应，在有机合成中有着重要的实际意义。将乙炔吸收于氯化亚铜在氯化铵或碱金属氯化物的饱和水溶液中，经蒸馏分离出未作用的乙炔后，得到的主要产物是二乙烯基乙炔(己二烯-1,5-炔-〔3〕)三聚体和乙烯基丁二烯基

乙炔（辛三烯-1,5,7-炔-〔3〕）四聚体。如果吸收过程在乙炔低转化率的情况下连续操作，则主要产物为乙烯基乙炔二聚物。各步反应过程表示如下：



在大规模的生产中，反应过程可在水平搅拌的反应器中或塔式反应器中进行。当用后一种设备进行操作时，乙炔与催化剂溶液逆流接触，同时必须保持较低的转化率，使其获得高产率的乙烯基乙炔。

乙烯基乙炔的沸点 $5.5^{\circ}\text{C}$ ，它是制取2-氯丁二烯的中间体。二乙烯基乙炔在 $85.0^{\circ}\text{C}$ 时沸腾，曾经用来合成各种干性油，同时也是部分氢化法制取己烯-〔3〕的一条生产路线；它的异构体己二烯-3,5-炔-〔1〕沸点 $83.4^{\circ}\text{C}$ ，后者与二乙烯基乙炔的差别就在于含有一个乙炔氢原子。

在完全不同的条件下雷珀 *Reppe* 还由乙炔得到了环构聚合物〔18〕。他所用的—般条件是较高的压力及缓和的温度。常用的催化剂是含有氧化乙烯或碳化钙的氰化镍，用四氢呋喃作悬浮溶剂。在 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 及总压力为20大气压的条件下，可以获得大约70%产率的环辛四烯；如果将总压力提高到120大气压，还可以得到更好的结果。

上述雷珀法的产物与40年前由威尔斯塔特 *Willstatter* 合成的环烯烃是一样的，但采用的方法互不相同。后者借石榴碱

(Pelletierine) 的摧毁性甲基化作用制成，这是一个吸热反应，每克分子的生成热约为 +40 千卡，而借乙炔聚合生成环辛四烯的反应则是强烈放热的，

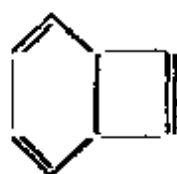


### 环辛四烯

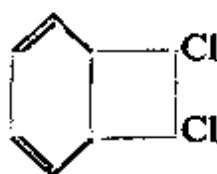
环辛四烯具有特殊的性质。当进行加氢时，可得到正常的环辛烯及环辛烷等，表明其结构应如 (1) 式所示，但在大多数的其它反应中，则其行为类似 (2) 式。例如在氯化时得到 (3) 式，再经还原和氧化，最终生成六氢邻苯二甲酸 (4)。



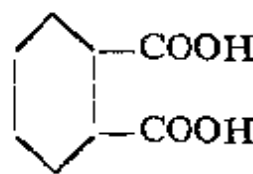
(1)



(2)



(3)



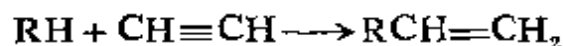
(4)

环辛四烯 0,2,4-二环-辛 0,2,4-二环-7,8- 六氢邻苯二甲  
-[1,3,5,7] 三烯-[2,4,7] 二氯辛二烯-[2,4] 酸

环辛四烯的主要用途是可由其衍生出环辛烷，这种衍生物的性质类似环己烷。由环辛烷得到的辛内酰胺是生产尼龙-8的单体，而借氧化生成的辛二酸则用作增塑剂及其它制品。在这个领域中，环辛四烯可与丁二烯的二聚体环辛二烯相匹敌。环辛二烯除了用于环辛烷的生产外，还可以在乙丙橡胶中作为第三种共聚单体。

### 三、乙炔对酸类、醇类等的加成

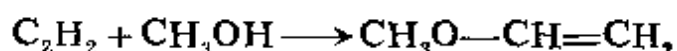
乙炔加入酸类及某些含有活泼氢的其它化合物中，可以生成乙烯基衍生物。该反应称乙烯化反应，其通式如下：



目前上述反应已能推广到以前不能与乙炔结合的一些有机物，成为与磺化、硝化或氯化等同样普遍的反应。

在雷珀方法中，由乙炔与醇类生成乙烯基醚的反应是借助

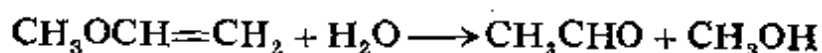
于碱金属醇盐催化剂的作用来实现的。通常反应在150~170°C及高压下进行；体系的总压力依所用醇类的不同，可以在20大气压的范围内变动。反应过程如下：乙炔或乙炔-氮混合气从反应塔的底部吹入，与向上流动的醇并流接触，催化剂可预先溶在原料醇中。当采用低级醇为原料时，一般须在较高压力下反应。例如甲醇和乙醇需要20大气压，正丁醇及异丁醇为4大气压，而十氢β-萘酚和十八烷醇则可在常压下进行乙烯化反应。一元醇只能加入一个乙炔分子。例如与甲醇的反应为：



与多元醇作用时，则能使一个或多个羟基发生乙烯化反应。

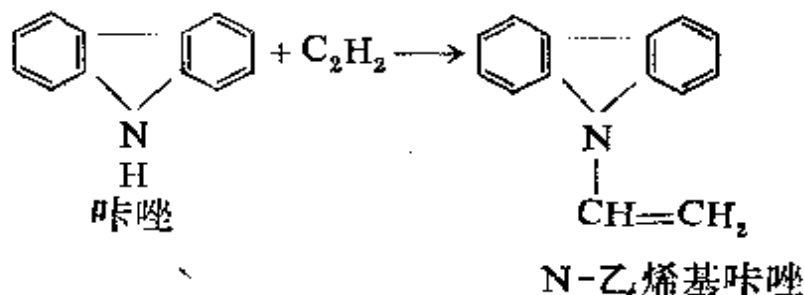
烷基乙烯基醚的生产，由于技术要求比较严格，一般规模都不大。甲基乙烯基醚的消耗大部分用以生产高聚物。其它的烷基乙烯基醚也用于同样的目的。I.C.I.公司曾报导了一条生产甲基乙烯基醚的路线，它以乙烯为原料，在甲醇介质中进行反应，显然它是以氯化钨复合物为催化剂的基础上发展起来的。

甲基乙烯基醚为无色气体，沸点6°C，稍溶于水而易溶于醇及醚中。纯物质容易聚合，因此在工业品中常含有少量阻聚剂。遇水能发生水解作用而生成乙醛并使甲醇再生。



甲基乙烯基醚

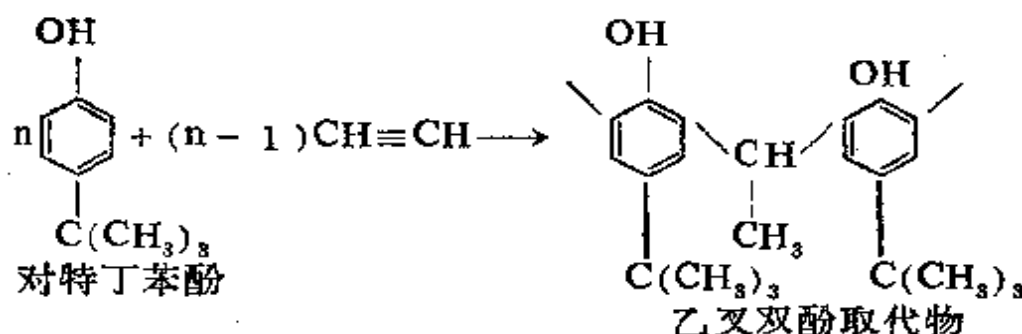
乙炔也能加入—SH及—NH基团中形成S-乙烯基及N-乙烯基类的衍生物。例如乙炔与咪唑作用就得到N-乙烯基咪唑：



咪唑与乙炔的反应在加压及150~200°C和某种催化剂的存

在下进行；所用的催化剂可以是碱金属、锌或镉的氧化物，也可以是这些金属与有机酸形成的盐类。N-乙烯基吡啶的聚合物具有优异的耐热性和电绝缘性，其介电性能可与云母相比，曾作为云母代用品。聚N-乙烯基吡啶在电气领域中也有某些用途，例如作为电容器的浸渍剂。N-乙烯基吡啶本身则用作丙烯酸类纤维的共聚单体。

当与酚类作用时，乙炔常能直接进入苯环中。在200~240°C、15~20大气压及环烷酸锌催化剂的存在下，乙炔与对-特丁苯酚作用形成的聚合物，据信是一种乙叉双酚的取代物。这个反应曾被用来制取合成橡胶的软化剂。



在特殊条件下，乙炔也能与苯酚作用生成苯基乙烯基醚。

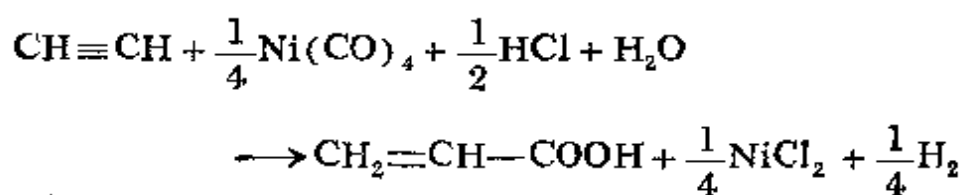
#### 四、乙炔与一氧化碳的反应

雷珀曾发现，在简单的条件下，一氧化碳能加入乙炔分子中而得到丙烯酸及其衍生物。

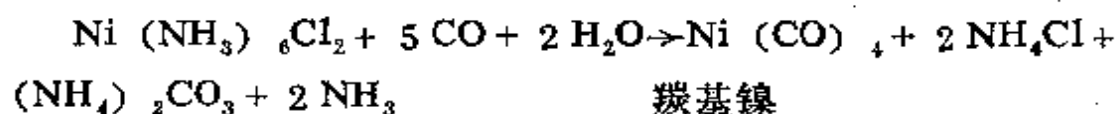


丙烯酸

上述反应用羰基镍作为一氧化碳的来源，并借盐酸除去金属镍的方法来实现。在40~50°C及常压下，将羰基镍缓慢地加入盐酸中，同时连续吹进乙炔气，使其与产生的一氧化碳发生加成反应，产率几乎是定量的。它的化学反应式为：

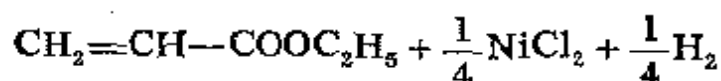
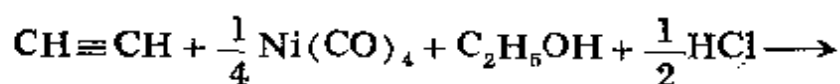


羰基镍可借下述的方法定量地再生，即先将水溶液中的氯化镍转变成六氨氯化镍， $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ，然后在  $170^\circ\text{C}$  及 200 大气压的条件下与一氧化碳作用而使羰基镍再生，其反应如下：



如果用醇类代替反应中的水，则得到的产物为丙烯酸酯。这些酯类化合物在工业中比游离的丙烯酸更为重要。

目前有三种方法来实现这个反应。最初的方法是乙炔、乙醇和羰基镍在  $40^\circ\text{C}$ 、常压及一种无机酸例如盐酸的存在下进行反应，丙烯酸乙酯的产率约为 80%。



丙烯酸乙酯

上述方法有两个主要的缺点：一是反应中形成相当数量的丙酸乙酯副产物，而且很难与丙烯酸乙酯相分离，二是需要将大量的氯化镍再生变回羰基镍。

为了克服这些缺点，于是将过程改变为连续操作，并改用氯化镍作催化剂，即在  $150\sim 180^\circ\text{C}$  及 30 大气压的条件下，使乙炔及一氧化碳连续地与反应塔顶流下并含有氯化镍催化剂的醇液逆流接触，以发生加成反应。但这种方法仅适用于某些醇类如乙醇及丁醇等，而且反应相当慢，只能得到部分转化。

第三种方法是第一种常压法的一个改进过程。在乙炔、一氧化碳、羰基镍和盐酸之间的反应开始以后，继续通入一氧化碳，与乙炔及醇作用生成丙烯酸酯。此法的特点是所需的一氧化碳由羰基镍及游离的一氧化碳同时提供，借以减少羰基镍的用量。反应在  $30\sim 50^\circ\text{C}$  及常压下进行，游离一氧化碳与羰基镍中所含一氧化碳的数量比约为 3 : 1，醇稍过量，乙炔与氯化氢的比例大致保持反应式所需的理论量。



第三种方法是一个连续操作过程，转化率和产率都很高，可达乙炔及总一氧化碳量的80~90%。美国曾采用这个方法大规模生产。

BASF发展的生产路线与上法稍有不同。此法得到的产物为丙烯酸，它的酯化反应是在另一步分开完成的。乙炔、一氧化碳及水的反应在四氢呋喃溶液中进行。操作压力的范围为60~200大气压，较好的催化剂是浓度约0.1%的活性溴化镍。所得丙烯酸的四氢呋喃溶液，在脱气塔中分出未转化的一氧化碳和乙炔后，进入蒸馏塔进行初步精制，其中四氢呋喃从塔顶逸出，塔底产物则为粗丙烯酸，直接送往酯化车间完成下一步的酯化反应<sup>[18]</sup>。

制取丙烯酸酯的方法，除了上述的乙炔路线外，还有：

(i) 以乙烯为基料制得氰基乙醇后，再经水解、脱水和酯化而生成丙烯酸酯；(ii) 先由甲醛及乙烯酮制得丙内酯，然后与醇作用生成丙烯酸酯；(iii) 借丙烯的直接氧化制成。这些方法的生产工艺都比较成熟，技术经济指标也大致相同，在实际生产中都有采用的。

丙烯酸及其酯类在热、光以及氧、过氧化物、高硼酸盐或过硫酸盐等引发剂的作用下，都很容易聚合，得到的聚合体无色透明，具有良好的耐光性。不过丙烯酸的聚合体，即使在常温下仍显示出很大的脆性，而且升温至240°C以上时，聚合体并不转变成高弹性状态，而是立即发生分解，这就使它的工业用途受到很大的限制。因此通常多用它的酯类及其同系物如甲基丙烯酸酯等作为聚合的单体。

聚丙烯酸酯主要用来制造薄膜、油漆及粘合剂等。以聚丙烯酸酯制成的电缆包皮，因不含挥发性增塑剂而具有优良的耐油性、耐大气性及耐臭氧性能。丙烯酸酯借乳液聚合制得的胶乳，其分散性和稳定性都很高，可以直接用于油漆涂料工业中。有机玻璃则是由它的同系物甲基丙烯酸甲酯用本体聚合制成的。

## 五、其它反应及用途

乙炔与卤化氢加成,能够得到产率很高的卤乙烯类化合物,其中最重要的自然是氯乙烯;但近年来其它卤乙烯物也逐渐获得重要的应用。例如氟乙烯已在很多国家正式生产,它是使乙炔与氟化氢通过载在活性炭上的氧化锌催化剂制成的。得到的产物为一种由氟乙烯及偏二氟乙烯以3:1之比组成的混合物。另外一种方法是将乙炔与氟化氢及氯化氢的混合气一同通过氯化高汞催化剂而生成氟乙烯及氯乙烯的混合物。催化剂最好是先将氯化钙沉积在炭上并用钾进行活化,然后把氯化高汞载附在上面,反应压力近似常压,温度为 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。所得氟乙烯及氯乙烯两者的比例可以任意变动。如果需要把这两种化合物分开的话,可借低温蒸馏加以分离。聚氟乙烯薄膜能够耐抗各种形式的腐蚀;在某些情况下,可用来代替价格昂贵的四氟乙烯薄膜。

借乙炔与氨的作用能够制得合成吡啶;其它如甲基吡啶、甲基乙基吡啶、乙胺及乙腈等也都可以借助这个反应合成出来。当主要目的是制取甲基吡啶及2-甲基5-乙基吡啶时,可使氨与乙炔在 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下通过载在漂白土上的钨钼磷酸钙的方法进行生产。

金属乙炔化合物常用作化学合成中间体或某些乙炔反应的催化剂。这些乙炔化合物可在液氨中借金属或其氨基物与乙炔的直接作用而生成。例如乙炔化钠可由金属钠或氨基钠在液氨中与乙炔作用而制成。乙炔化钠在真空中加热至 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 就转变成二钠化物。铜、银及汞的乙炔化合物可借乙炔通入这些金属盐类的氨溶液中而生成。

羧酸类与乙炔间的反应能制得各种乙烯基酯。另一种方法则是使酸与醋酸乙烯酯在硫酸高汞催化剂的存在下进行反应而生成。硬脂酸乙烯酯是一种已经达到半工业化生产的产品,用作氯乙烯或醋酸乙烯的共聚合单体。

乙炔黑是一种性能优良的炭黑，借乙炔在 800°C 温度下的高温分解而生成，虽然在一般较普通的应用中，因价格较贵，还不能与炉法炭黑或槽法炭黑相竞争，但它所具有的特别优良的电性能，非常适宜于制造干电池。

一些以乙炔与羰基铁及羰基钴为基础的反应，也在文献不断有所报导，但大多数还没有实现工业化生产。

### 参 考 文 献

- [1] Ind. Eng. Chem. 45, 2596 (1953).
- [2] Андриев, 'Органический Синтез в Электронических разрядах', Изд. АН СССР, 1953.
- [3] Du pont, B.P. 938,823.
- [4] Chem. Week, Jan. 18, 1964, p. 64.
- [5] C.I.O.S. <sup>22</sup>/<sub>21</sub>; C.I.O.S. <sup>30</sup>/<sub>23</sub>.
- [6] Chem. Eng., Feb. 3, 1964, p. 29.
- [7] Chem. Trade J., 1963, 153, 896.
- [8] Chem. Week, May, 1960, p. 71.
- [9] Chem. Age, April 1961, p. 586.
- [10] Brennst. Chem. 11, 501 (1930).
- [11] Chem. Ind. Tech. 26, 245 (1954); 26, 258 (1954).
- [12] Chem. Eng. progr., Aug. 1965, p. 52.
- [13] Хим. и Технол. Топлива, No. 10, 18, 1956.
- [14] C.I.O.S. <sup>22</sup>/<sub>21</sub>; <sup>30</sup>/<sub>23</sub>.
- [15] Hyd. proc. and pet. Ref. Nov. 1964, p. 165.
- [16] B.I.O.S. 266.
- [17] Chem and Ind. Jan. 5, 1965, p. 4.
- [18] B.I.O.S. 137; F.I.A.T. 967.

## 第十四章 环烷烃类

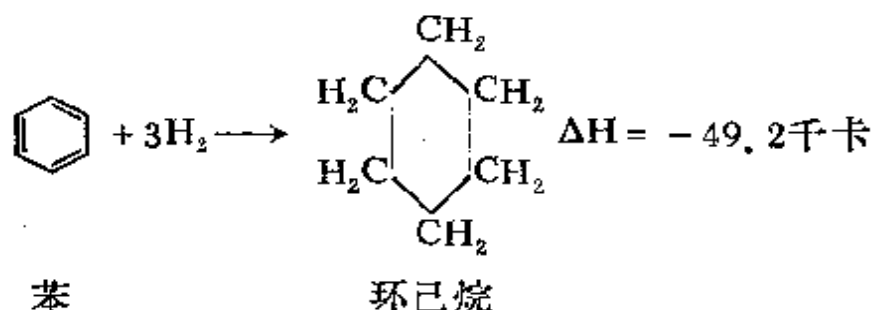
环烷烃是一类环状结构的饱和烃，通式为 $C_nH_{2n}$ ，其中只有环戊烷( $C_5H_{10}$ )及环己烷( $C_6H_{12}$ )存在于石油中，因此本章讨论的重点也多限于这些烃类物。其它环烷烃如环丙烷、环丁烷及环庚烷等必须借助特殊的合成方法制得，这里只作简要的说明。

环烷烃在常温下除了环丙烷和环丁烷几个低级同系物外，多是无色液体，不溶于水，而易溶于醇、醚及苯中。它们都有麻醉作用，吸入多量甚至导致死亡，使用时必须特别注意。在石油化学领域中，环烷烃的主要用途是作为有机合成中间体和制取芳烃的原料。

### § 1 环烷烃类的生产

环烷烃的来源特别是象环戊烷和环己烷这些在有机合成中比较重要的化合物，主要来自石油本身。但在讨论这条主要生产路线以前，也需要简单说明一下其它可能的制取方法。

#### 1. 由芳烃的加氢制得(只用于制取环己烷)



一般来说，芳烃常比环烷烃有着较大的使用价值，因此它的逆反应即由环己烷转变成苯的脱氢作用应该是较为重要的。

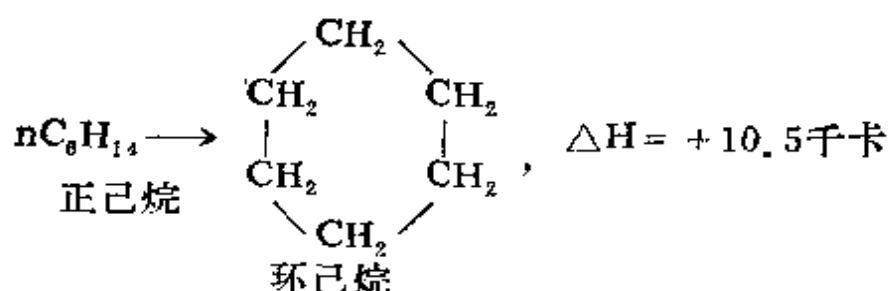
在第二章中谈到的催化重整过程就是这种脱氢转化的典型反应。不过现在环己烷在化学工业中特别是在合成纤维的生产中，已经成为主要的化工原料。

芳烃加氢的工艺过程比较简单，大多是在150~200°C和足够大的压力，使其保持液相的状态下进行的，所有的加氢催化剂都可以用，各种过程的主要差别只在于排除反应热的方法有所不同，常用的方法是使部分环烷烃产物与原料芳烃一同循环流动带走反应热的办法达到的。法国石油学院提出的方法则采用两个串联的反应器，前一个为液相反应器，后一个为气相反应器，气相反应时所需的气化热，借液相反应放出的反应热来提供。另一种方法则是在288°C及34大气压下，以还原镍作催化剂，使气液相的混合料通过固定床反应器进行加氢的〔1〕。芳烃在加氢之前，如其中含有硫分，须先经预加氢脱硫处理，用芳烃加氢的废催化剂作为预处理的催化剂。

在加氢反应中，芳烃变成环烷烃的转化程度越完全，下一步的提纯过程也就越简单。因为在很多情况下，芳烃及其相应氢化产物的沸点，常常是十分接近的。例如苯的沸点为80.1°C，氢化产物环己烷的沸点为80.7°C，不可能用一般的蒸馏方法进行提纯。所以在实际生产中，加氢反应要尽可能达到完全，为此反应时氢必须过量，并使氢气循环回流。

## 2. 由直链烷烃的环构化制得

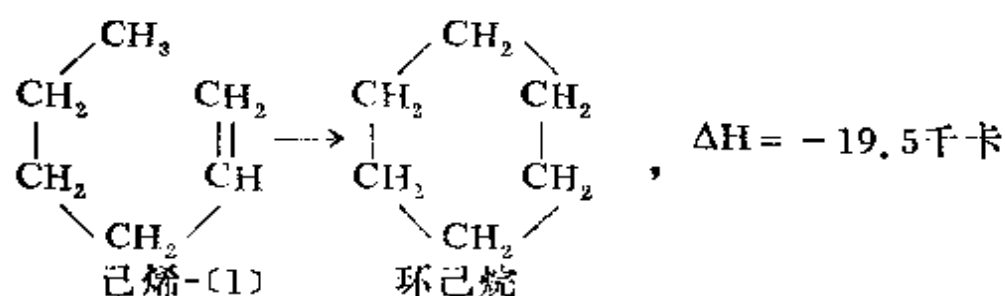
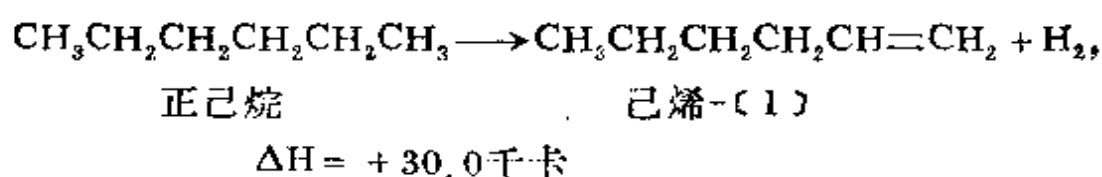
在烷烃转化成芳烃的过程中，也可能首先发生烷烃的环构化反应。从热力学及动力学的观点来看，环烷烃的脱氢要比烷烃的环构化容易得多。



对于正己烷形成环己烷的环构化反应来说，平衡状态的温

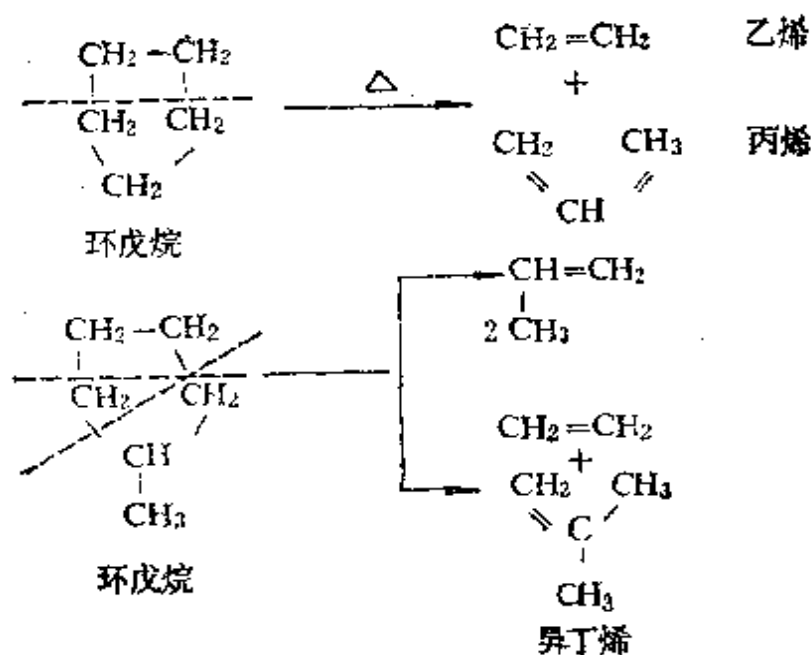
度为793°C，而且必须维持高于793°C的温度，才有利于环构化反应的进行；而对于苯加氢的反应，则当温度高于283°C时，就将朝着逆过程的方向，即环己烷脱氢生成苯的方向进行。显然，环烷烃的脱氢反应要比直链烷烃的环构化反应容易得多，在转化过程中，使反应只停留在环烷烃的阶段是很不现实的。

第二条生产路线是先使烷烃脱氢生成烯烃，然后再使烯烃环构化成环烷烃。例如：



要使上述两个反应平行进行，转化温度最好控制在600~700°C的狭小范围内，方能得到比较满意的结果，但是在这些温度下，苯又是一种稳定的产物，于是我们就面临着选择催化剂的问题，这种催化剂既要使烷烃的脱氢和环构化具有高的催化效果，又不会产生环烷烃的芳构化反应，这种催化剂是很难找到的。所以还没有实现由烷烃直接制取环己烷的方法。

环戊烷及其取代物不象环己烷那样容易脱氢，因为它们不能形成芳香烃。环戊烷的主要热反应是分裂成乙烯及丙烯分子，而环戊烷的取代物，例如甲基环戊烷的反应，则生成两个丙烯分子，同时也产生一些乙烯和C<sub>4</sub>烯烃〔2〕。



对于上述三个反应式的相应温度为等于或高于 480 °C, 这个温度要比环己烷芳构化所需的温度约高 200 °C。

### 3. 环戊烷与环己烷间的环增大和环缩小

这是环烷烃合成的另一个可能性。南尼齐卡 (Nenitzescu) 和坎塔尼里 (Cantuniani) 发现 [8], 环己烷和甲基环戊烷在与氯化铝共沸时, 能够得到相同的平衡混合物, 其中甲基环戊烷的含量约为 23%。这个平衡过程曾由格拉斯布鲁克 (Glasebrook) 及洛弗尔 (Lovell) 进行过详细的研究 [4], 其结果列于表 14-1 中。

表 14-1 环己烷与甲基环戊烷间的平衡反应

温 度 °C	平衡常数 K <sub>P</sub>	平衡时甲基环戊烷 % (分子)
25	0.143	12.5
45	0.193	16.2
65	0.272	21.4
77.4	0.344	25.6
100	0.432	34.4
167	0.675	53.5

环己烷在常温下是比较稳定的，但它的稳定性随着温度的增高而降低，这是指液相平衡而言。由于环己烷与甲基环戊烷两者的沸点相当接近，可以想见，它们之间的气相平衡，基本上也是相同的。

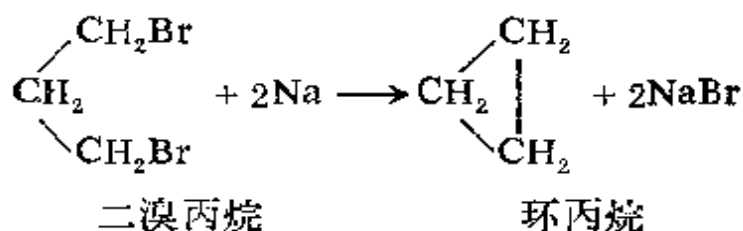
这两种环烷烃在不同温度下的互变，可以作为生产一种或它种环烷烃的方法。异构化反应常常用来由环戊烷转化成较有价值的环己烷，作为生产合成苯和合成甲苯的第一步。

当需要合成苯时，可取沸程 65~85°C 的馏分作原料(主要含甲基环戊烷及环己烷)，用痕量 HCl 活化的氯化铝复合物作催化剂，在 80°C 进行异构化反应 20~30 分钟，所得 76~85°C 的馏分中约含有 88% 的环己烷。

对于甲苯的合成则选取沸程为 87~99°C、主要含二甲基环戊烷的石油馏分作原料，在 80°C、4 大气压及氯化铝复合物的存在下作用 15 分钟，可使 83% 的 C<sub>7</sub> 环烷烃转化成甲基环己烷。将上述得到的环己烷及甲基环己烷进一步脱氢则分别生成苯及甲苯。

#### 4. 借金属钠或金属锌与烷烃二卤代物的作用制得

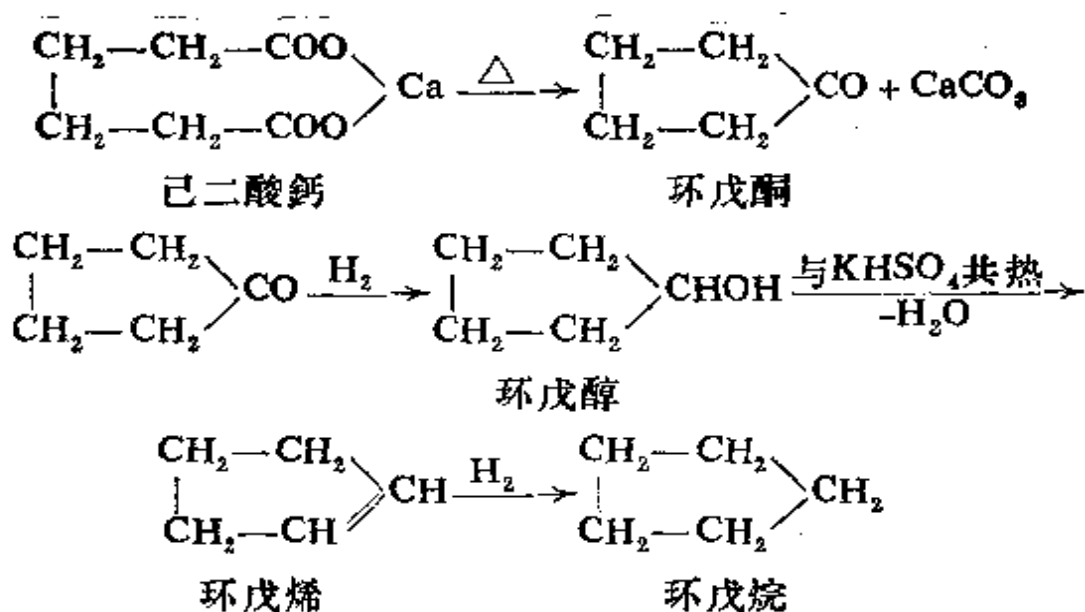
这是制取各种低级环烷烃如环丙烷环丁烷等最简便而合适的方法，其反应如下：



#### 5. 借环状结构的卤代物、不饱和烃或酮的还原制得

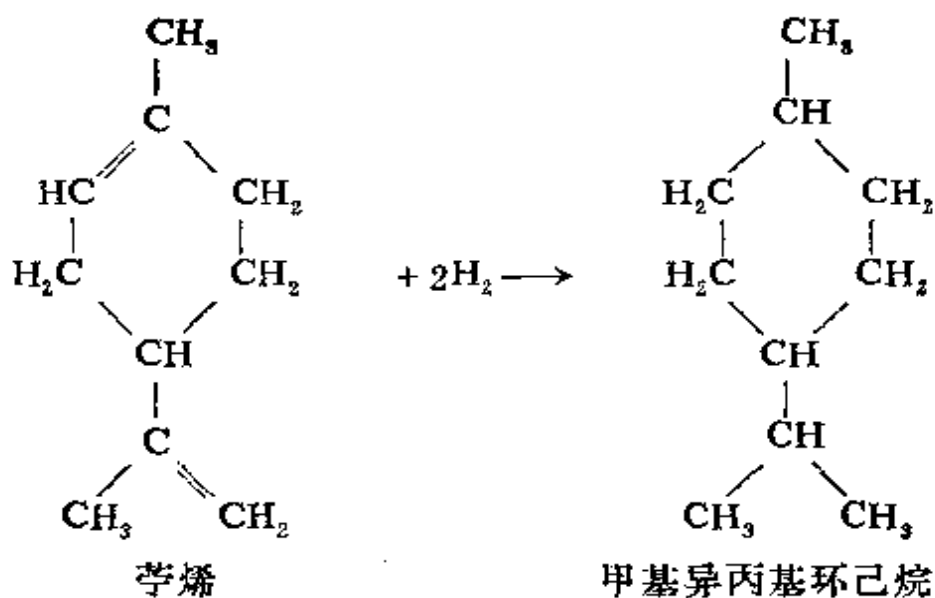
该过程与制取烷烃的方法基本相同，主要的区别在于此法要求采用某种特殊方法首先形成环状结构，然后进行下一步的还原反应。可采用的特殊方法中最简单的、同时在环烷烃合成中又起到重要作用的方法是借助直链烷烃二元酸或盐的干馏。许多不存在于石油中的环烷烃，多是用这种方法制得的，其典型反应如下：





## 6. 从香精油制取

许多香精油是环构化合物最丰富的来源，经过适当的加工，这些环构物很容易转变成环烷烃。例如苧烯(Limonene)是一种最简单而易得的萜烯，经过催化加氢后就变成甲基异丙基环己烷。



## § 2 环烷烃类的特性

环烷烃具有介于烷烃与芳烃之间的中间特性。这些特性不

仅表现在它们的制造方法和化学性质方面，而且也可以从物理常数的变化情况看出来〔5〕。

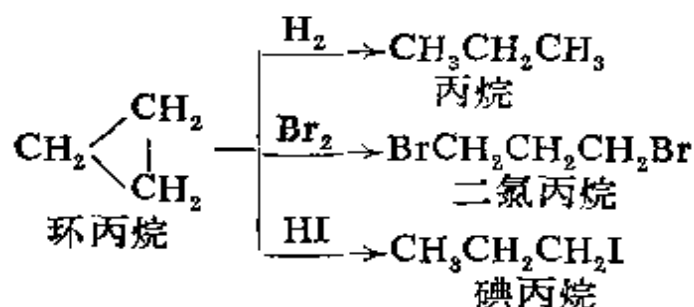
### (一)从制取方法和化学性质看环烷烃的特性

从制造方法来看，环烷烃与直链烷烃的关系比芳烃更为密切。将一组直链烷烃转变成环烷烃，只关系到链结构的变化，它们的许多性质，仍能保持其原有的相似性，而从芳族化合物变为环烷烃时，则将根本改变所谓分子的芳香烃特性。

在化学性质方面环烷烃也与直链烷烃较为接近，例如它们都是比较稳定的饱和化合物，不能发生加成反应等（低级环烷烃例外）。但在有些情况下，环烷烃也显示出环状结构所特有的性质。主要表现在以下几个方面：

#### 1. 加成反应

按照一般的规则，环烷烃也应该和直链烷烃一样，不能发生加成反应。但是一些最低级的环烷烃如环丙烷及环丁烷等，由于立体化学结构的特性，却能与氢、卤素及卤化氢等加成而转变为开链化合物。例如环丙烷的加成反应如下：



#### 2. 取代反应

这是环烷烃类最有特征性的反应，其中重要的是氯代和硝化反应。虽然直链烷烃也能发生类似的反应，但得到的最终产物有很大的差别。直链烷烃的氯代反应具有下列的特性，即伯碳氢原子 < 仲碳氢原子 < 叔碳氢原子，而且与烷烃分子的大小无关；因此在反应过程中，得到的产物往往是各种氯代物的混合体。至于环烷烃与氯的反应，对最低级的环烷烃象环丙烷

或环丁烷来说,环状结构被破坏,而且不是发生取代而是发生加成反应。例如氯与环丙烷作用时生成二氯丙烷,与环丁烷作用时生成二氯丁烷。氯与五碳或六碳环烷烃的作用,虽也主要发生取代反应,环状结构并不破坏,但生成的氯代物,不象直链烷烃那样复杂。此外,对于六碳环烷烃的一氯代物还存在着一个有趣的转化反应,即一氯代物先与氢氧化钾溶液或有机碱共热脱去一分子HCl生成环烯,再与卤素(氯或溴)加成得到二卤代物,最后从取代物中脱去二分子卤氢酸而得到不饱和的萜烯类化合物。这一转化反应为六碳环烷烃所特有,而且据此有可能阐明环烷烃与植物性香精油(各种萜烯类化合物的主要来源)之间的关系。正如在对环萜烯类、化学结构的研究中所指出的那样,它们都含有一个六碳环,因而是属于环己烷类环烷烃的衍生物。

直链烷烃和环烷烃都能与硝酸发生硝化作用,但生成的硝基化合物有所不同。直链烷烃的硝化产物主要是伯硝基化合物和仲硝基化合物,而环烷烃则主要得到仲硝基物和叔硝基物。硝基物中硝基位置的不同,其性质也有区别。当各种硝基化合物用苛性碱液进行处理时,伯硝基和仲硝基物能成为碱性盐而溶于溶液中,但叔硝基物则不变,并可完全从碱液中分离出来。例如,用稀硝酸把石油中的甲基环戊烷部分(其中含有相当量的正己烷)进行硝化,这时甲基环戊烷主要生成叔硝基物,而正己烷则主要得到仲硝基己烷及一部分伯硝基己烷。将此混合硝基物用碱液加以处理,能很容易地把它们分离开来。

### 3. 氧化反应

直链烷烃和环烷烃对氧化剂的作用也非常类似,但两者的最后反应结果是很不同的,在氧化过程中,烷烃类常产生深度裂解的产物,最后形成二氧化碳和水;而在同样的情况下,环烷烃类则多半生成碳数相同的二元酸。例如环己烷氧化时得到己二酸,环戊烷氧化时得到戊二酸等。对于有取代基的环烷烃,则氧化时一般生成深度氧化的产物,同时也生成一些芳烃

化合物。例如1,3-二甲基环己烷用发烟硝酸氧化时，除获得深度氧化产物外，还生成三硝基间二甲苯。硝酸是环烷烃类最常用的氧化剂。

## (二) 从物理常数的变化看环烷烃的特性

通常环烷烃的比重和折射率常处于直链烷烃与芳香烃两者之间；换句话说，将碳数相同的这三种烃类加以比较，环烷烃的比重和折射率总是比相应的烷烃为高，而比芳烃为低。这些物理常数的差别对于较低级的各族化合物特别显著，但是随着分子量的增大，差别就逐渐变小。

物理常数随分子量增大的变化情况，对不同类的烃是各不相同的。以直链烷烃类而论，增加分子中的烷基数就会提高烃的比重和折射率，即物理常数随着分子量的加大而增高。对于芳香烃来说则相反，引入同样的烷基将使芳烃的比重和折射率降低，即这类烃的常数是随着分子量的增加而降低。如果把物理常数随分子量增大的变化情况作出曲线，则直链烷烃的比重和折射率随分子量的增大而增加，它的曲线是向上升的；反之芳烃的曲线是向下降的。

环烷烃的常数变化比较特殊，它有时与直链烷烃的变化情况相同，即比重和折射率随分子量的增大而增加，但有时又与芳烃的变化情况相似，常数随分子量的增大而降低。表 14-2 列出了主要环烷烃类的物理性质。从表中可以看到，环己烷同系物的比重和折射率起初是下降的，随后又开始上升；环戊烷同系物的变化情况也是如此。这样，环烷烃类物理常数的变化曲线，其形状是起初随着分子量的增大略有降低，然后上升，形成有转折的曲线；不过曲线的下降部分幅度很小，大部分都是随着分子量的增大而增加，其变化情况与直链烷烃相类似。

## § 3 石油环烷烃的分离

从石油中分离出环烷烃是一个困难的问题，因为石油的组

表14-2 主要环烷烃类的物理性质

环烷烃名称	沸点, °C	比重, $d_4^{20}$	折射率, $n_D^{20}$
环 戊 烷	49.26	0.7506	1.4065
甲基环戊烷	71.81	0.7474	1.4088
1,3-二甲基环戊烷	91.05	0.7460	1.4095
1,2-二甲基环戊烷	93.00	0.7534	1.4126
1,1-二甲基环戊烷	87.85	0.7547	1.4133
乙基环戊烷	103.47	0.7658	1.4198
1,3-甲基乙基环戊烷	121.5	0.7657	1.4188
1,2-甲基乙基环戊烷	124	0.7736	1.4245
1,2,3-三甲基环戊烷	141.00	0.7898	1.4346
1,2,4-三甲基环戊烷	141.22	0.7720	1.4266
环 己 烷	80.75	0.7788	1.4266
甲基环己烷	100.5	0.7694	1.4245
1,3-二甲基环己烷	121.5	0.7708	1.4248
1,4-二甲基环己烷	120.5	0.7716	1.4247
1,2-二甲基环己烷	125.0	0.7782	1.4289
1,1-二甲基环己烷	119.54	0.7809	1.4290
1,3,5-三甲基环己烷	139	0.7764	1.4283
1,2,4-三甲基环己烷	141.22	0.7807	1.4266
1,2,3-三甲基环己烷	141	0.7898	1.4346
乙基环己烷	131.8	0.7879	1.4330
1,3,5-二甲基乙基环己烷	168.5	0.7925	1.4354
1,3-二乙基环己烷	173.5	0.7957	1.4388

成非常复杂,而且有些烃类的沸点十分接近,有的还能相互形成共沸物,因此用一般的方法进行分离是很不现实的。为了便于今后的讨论,兹将各种主要烃类的沸点列于表14-3中。

通常环烷烃与芳香烃的分离,可以借助溶剂萃取或用共沸蒸馏及萃取蒸馏的方法来实现。采用这些方法来分离烷烃与环烷烃就比较困难,但还是可以进行的。例如正己烷与甲基环戊烷的相对挥发度为1.10,当有苯胺溶剂存在时,相对挥发度增加到1.45。同样,正庚烷与甲基环己烷的相对挥发度,在苯胺的存在下,从1.08增至1.52。

表14-3 石油中所含简单液态烃的沸点

烷 烃	沸点, °C	环 烷 烃	沸 点, °C	芳 香 烃	沸 点, °C
正 戊 烷	36.1	环 戊 烷	49.3	苯	80.1
2-甲基戊烷	60.3	甲基环戊烷	71.8	甲苯	110.6
3-甲基戊烷	63.3	环 己 烷	80.7	乙苯	136.2
正 己 烷	68.7	1,1-二甲基环戊烷	87.8	邻二甲苯	144.4
2,2-二甲基戊烷	79.2	反式1,3-二甲基环戊烷	90.8	间二甲苯	139.1
2,4-二甲基戊烷	80.5	顺式1,3-二甲基环戊烷	91.7	对二甲苯	138.4
3,3-二甲基戊烷	86.1	反式1,2-二甲基环戊烷	91.9	正丙苯	159.2
2,3-二甲基戊烷	89.8	顺式1,2-二甲基环戊烷	99.5	异丙苯	152.4
2-甲基己烷	90.1	甲基环己烷	100.9	邻-乙基甲苯	165.2
3-甲基己烷	91.9	乙基环戊烷	103.5	间-乙基甲苯	161.3
3-乙基戊烷	93.5	1,1,3-三甲基环戊烷	104.9	对-乙基甲苯	162.0
正 庚 烷	98.4	1,1,2-三甲基环戊烷	113.7	1,2,3-三甲苯	176.1
2,2-甲基己烷	106.8	1,1-二甲基环己烷	119.5	1,2,4-三甲苯	169.4
2,4-二甲基己烷	109.4	反式1,4-二甲基环己烷	119.4	1,3,5-三甲苯	164.7
2,5-二甲基己烷	109.1	顺式1,4-二甲基环己烷	124.5	正-丁苯	183.3
3,3-二甲基己烷	112.0	反式1,3-二甲基环己烷	124.5	异丁苯	172.8
2,3-二甲基己烷	115.6	顺式1,3-二甲基环己烷	120.1	仲丁基苯	173.3
3,4-二甲基己烷	117.7	反式1,2-二甲基环己烷	123.4	特丁基苯	169.1
2-甲基庚烷	117.6	顺式1,2-二甲基环己烷	129.7	1,2,3,4-四甲苯	205.0
4-甲基庚烷	117.7	乙基环己烷	131.8	1,2,3,5-四甲苯	198.0
3-甲基庚烷	118.9			1,2,4,5-四甲苯	196.8
3-乙基己烷	118.5				
正 辛 烷	125.7				

一种从直链烷烃中分离出环己烷及其同系物的化学方法是先使环己烷系化合物脱氢生成芳香烃，将其分出后，再加氢变回环烷烃，这是取得环己烷同系物的一种可能途径。另一种是以异构化反应为基础的分离方法；例如从沸点都是80°C左右的烃类中分出环己烷，可先使环己烷异构化成甲基环戊烷，它的沸点为71.8°C，比原来环己烷的沸点低8°C，这样就比较容易分离了，得到的纯甲基环戊烷再异构化变回环己烷以得成品。

组成更为复杂的混合物，例如要从含有己烷、环己烷、甲基环戊烷及苯的混合液中分离出环己烷，比较合理的方法是先利用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 除去苯，然后在550~650°C温度下进行10~20秒钟的热解，破坏其中的烷烃，再用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 除去热解过程中可能生成的苯，最后进行精馏分离取得成品。采用这种方法可以得到纯度达95%以上的环己烷。

从石油中分离环己烷的工作是在环己烷的性质已经明确以后从80~82°C馏分中取得成功的。80~82°C的馏出量在汽油馏分中是相当多的，但采用一般的方法即先以硝酸-硫酸混合酸处理而后蒸馏的方法，并不能分离出纯粹的环己烷。进一步的提纯是把80~82°C的馏分用发烟硝酸处理，使含有叔氢的烃类物破坏分解，然后将环己烷结晶出来，或是通过环己酮变为酸性亚硫酸盐的形式与其它物质分离，制得纯品。

环己烷是环烷烃中最重要的一种化合物，近年来随着聚酰胺(尼龙)合成纤维的发展，环己烷的需用量越来越大。但从石油中制取环己烷是相当麻烦的，而且产量也有限，单靠石油的来源是不能满足工业上的需要。实际上大部分环己烷都是借苯加氢的方法提供的。苯加氢制环己烷的生产工艺，过程简单，成本低廉，而且得到的制品纯度极高，非常适用于合成纤维的生产。

## § 4 苯加氢制环己烷的典型生产工艺

工业上各种苯加氢的方法，都是依据加氢反应的热力学关

系和动力学数据制定出来的，因此它们的生产工艺并没有很大的差别，只是解决问题的方式有所不同。该反应的主要特征归纳如下：

(1) 苯加氢是放热反应，同时体积缩小，因此低的反应温度和高的氢气分压，有利于加氢作用的进行；

(2) 加氢作用是零级反应，即以苯转化率表示的反应速度是恒定的；

(3) 加氢反应的有效催化剂多由贵金属如铂、钨、钨、镍等所组成；

(4) 环己烷的纯度常受到两个副反应，即转变成甲基环戊烷的异构化反应和裂解反应的影响。

下面介绍几种典型的方法：

### 一、UOP法(美国环球油品公司Universal Oil Products Co. 专利)(6)

这是第一个实现气相苯加氢的工业方法，最初用锂盐促进的铂作催化剂，现已大多改用镍催化剂。

原料气中 $H_2S$ 、 $CO$ 及 $CO_2$ 等对催化剂有害的毒物必须除尽，不过如果选用铂作催化剂，苯中的硫化物不超过300ppm是可以容许的。

采用绝热式固定床反应器，加氢过程中产生的反应热借反应器间的冷却将其除去。催化剂床层的温度容许在 $200\sim 350^{\circ}C$ 内变动，但从加氢反应的热力学特性考虑，最后一个反应器的出口温度，最好不超过 $275^{\circ}C$ 。反应器内的压力保持30大气压，循环气体中氢与苯的分子比为2 : 1，而且在排出的尾气中至少要含有30%的氢。此法的工艺流程示意如图14-1所示。

新鲜的苯及氢分别与循环苯及循环氢混合后，保持2 : 1的分子比顺次通过三个串联的固定床反应器，使苯在 $200\sim 350^{\circ}C$ 及30大气压下进行加氢作用，产生的反应热借反应器间的冷却将其除去，保证最后一个反应器的出口温度不超过



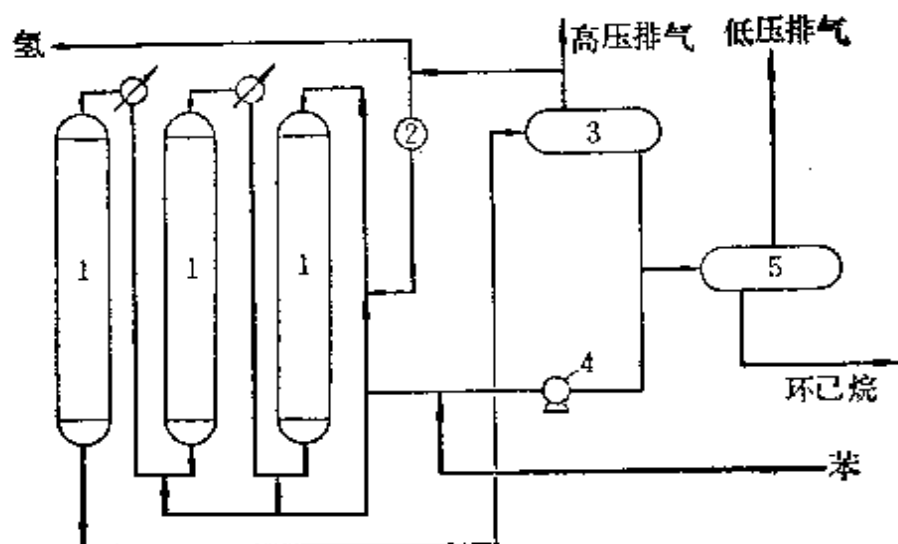


图14-1 UOP苯加氢法工艺流程示意

1—反应器；2—压缩机；3—分离器；4—泵；5—闪蒸鼓

275°C。从反应器出来的混合物送入气液分离器，分出的气体一部分放空，其余部分与新鲜氢气混合，经压缩机加压后循环使用。分离器流出的液体，小部分循环回到反应系统，剩余部分进闪蒸鼓，闪蒸出被溶解的气体后制得环己烷成品，必要时可送去进一步精制。

## 二、IFP法(法国石油研究院专利)[7]

这个方法的加氢过程在液相中进行，其工艺流程如图14-2所示。

苯与氢在25~30大气压下不经预热直接射入充有220°C催化剂悬浮液的反应器中，悬浮液由雷奈镍(Raney nickel)悬浮在液体环己烷中制成。加氢产生的反应热借催化剂悬浮液与水之间的热交换将其除去。为了达到这个目的，可用高速循环泵将悬浮液从反应器中引出，通过一个高压热交换器与水进行换热，然后回到反应器的方法来实现。

加氢反应在剧烈搅拌的情况下进行，因此苯的浓度是比较低的，但这并不影响环己烷的产率，因为苯的加氢是零级反应，无论苯的浓度怎样，加氢速度总是恒定的。

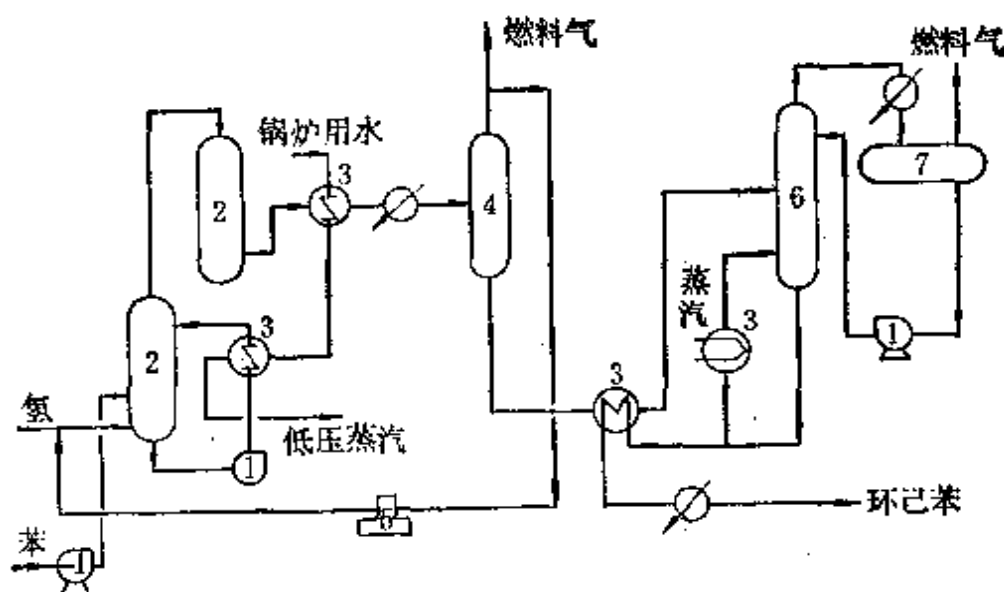


图14-2 IFP液相苯加氢工艺流程示意

1—泵；2—反应器；3—换热器；4—分离塔；5—压缩机；

6—稳定塔；7—气液分离器

生成的环己烷以蒸气的状态随惰性气体及过量的氢一同从反应器中放出后，进入另一个填有催化剂的固定床反应器，使其中未作用的苯，完成最后的加氢作用。由于加氢过程是在严格控制的恒温下进行的，副反应甚少发生，因此得到的环己烷产物几乎不含苯。

从第二个反应器出来的反应气体，经与冷却水换热并冷凝后进分离塔，分出的溶解气体，由氢气及少量惰性气体组成，一部分放空，其余部分经压缩后返回反应系统循环使用。

分离塔底部出来的液体产物经换热后进入稳定塔，在此分出的气体送至气液分离器，液体返回稳定塔作回流，气体作燃料用。稳定塔中的釜液，一部分循环回到稳定塔，其余部分与分离塔釜液换热后，引出塔外作为环己烷制品。

雷奈镍催化剂在空气中容易自燃，需要在一个特殊要求的制备车间内预先制好，然后存贮于惰性气体或水中，以备应用，这是它的主要缺点。但已成功地制得一种不会自燃的粉状催化剂，能在空气中自由处理，并可与环己烷混合直接形成

该法的关键问题是如何使这种催化剂悬浮体保持通畅的流动，在发展过程中，确也曾遇到不少的困难，直至成功地制出了高效循环泵及各种有效的控制设备后，才得以使这个方法用于实际的工业生产中。

目前几乎有90%的环己烷是用来生产聚酰胺-66(尼龙-66)和聚酰胺-6(尼龙-6), 其它的应用, 总数不超过10%。主要的工业用途表示如下:



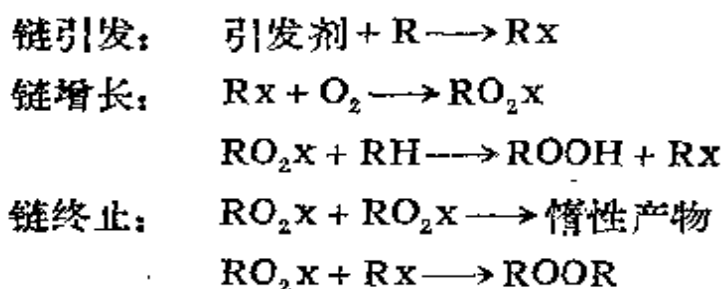
464

环己醇与环己酮的混合物(俗称混合油);混合油进一步硝酸氧化制己二酸以及己二酸氨化加氢制己二胺等过程;然后使己二酸与己二胺作用生成66盐,最后将66盐聚合成尼龙-66,兹分别加以讨论。

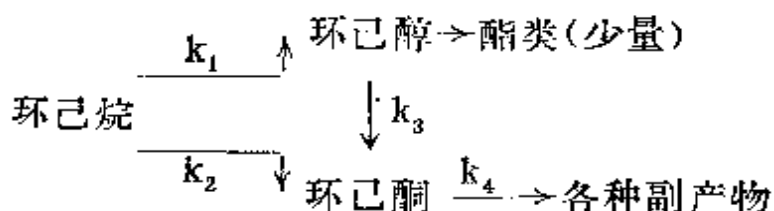
## (一)环己烷空气氧化制混合油

### 1. 反应基理

环己烷的空气氧化属于自由基连锁反应,它的反应历程是相当复杂的。首先是借助某种引发剂产生自由基  $Rx$ , 在空气存在下,该自由基吸取一分子的氧形成过氧化物自由基  $RO_2x$ , 然后与原料烃作用获得过氧化氢物,并使  $Rx$  再生,从而使反应连续进行。链终止反应主要是由过氧化物之间的相互作用来实现的。各个阶段的反应表示如下。



连锁反应中形成的过氧化氢物借热分解作用产生环己醇与环己酮的混合物,其中环己醇还能再氧化成环己酮,并进一步氧化得到酮基过氧化氢,然后经过一系列的复杂反应而生成各种副产物。伊曼纽尔(Emanuel)等认为这些反应都是一级反应,它们之间的关系可用下式所示[8]:



式中  $-\frac{k_1}{k_2} = 3.7$ ,  $-\frac{k_3}{k_4} = 1.4$ ,  $-\frac{k_3}{k_1} = 24$ ,  $-\frac{k_4}{k_2} = 66$

上述的速度常数比值表明:(i)环己烷的氧化速度要比中

间产物的氧化慢得多。(ii)大部分环己酮是通过环己醇的阶段形成的。(iii)各种副产物主要由环己酮生成。

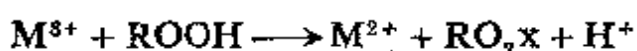
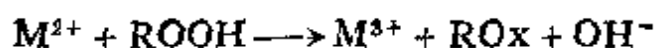
## 2. 工业生产方法

深入了解环己烷氧化的反应机理，对于生产工艺的改进和操作条件的确是十分重要的。在较早的工业方法中，环己烷氧化成己二酸的过程是一步完成的，并不经过环己酮的中间阶段。初看起来，这个方法似乎很可取，实际上一步氧化法的选择性很差，副反应较多，影响了最终产品的质量，因此改用两步氧化法。两步法是第一步先使环己烷由空气氧化成环己醇与环己酮的混合物(以后简称混合油)，经过提纯后，再用硝酸进一步氧化成己二酸。采用空气氧化法使混合油转变成己二酸的方法，也曾做了很多的工作，但由于选择性较差，得到的结果终不如硝酸氧化的方法好。

第一步氧化法的操作条件，大致在下述的范围内变动。温度 $155\sim 156^{\circ}\text{C}$ ，停留 $15\sim 30$ 分钟，压力 $10\sim 15$ 大气压，用油性钴盐或硼酸作催化剂，单程转化率 $6\sim 7\%$ 。

这里需要稍加说明的是有关转化率和催化剂的问题。我们已经知道在环己烷的氧化过程中，环己烷本身的氧化速度要比中间生成物的氧化速度慢得多，因此转化率的大小对反应的选择性就有着显著的影响。根据该过程的反应特性，过高的转化率对产品的收率和质量都很不利，但转化率太低，又会影响设备的生产能力，同时物料平衡也很差。实践证明，单程转化率选择在 $4\sim 5\%$ 内，可以得到 $76\sim 78\%$ 的最佳产率。不过为了适当提高设备的生产能力，常常选取 $6\sim 7\%$ 稍高的转化率，虽然反应的选择性将降低到 $70\sim 72\%$ ，但从整体来衡量，还是比较有利的。

对于催化剂来说，通常多采用能溶于烃中的金属盐，例如环烷酸钴、油酸钴等作催化剂，其用量大约为 $100\text{ ppm}$ 。它们的作用是借氧化-还原的反应机理使过氧化氢物发生如下的分解。



这些催化剂除了能起到链引发和链终止的反应外，对反应产物的组成也具有一定的控制作用。例如在一个无催化剂的自发氧化反应中，生成环己酮与环己醇的分子比约为2，而在加入钴盐催化剂后的氧化中，则两者之比变为0.6。降低环己酮的浓度对反应的选择性是非常有利的。研究者们曾经做了很多的工作，试图降低反应产物中环己酮的浓度，主要是基于环己烷的氧化在转化率很低的情况下进行，然后再经过一个固定床的加氢反应器，使生成的环己酮及过氧化氢物还原成环己醇。尽管这种方法有利于选择性的提高，但因生产能力太低，在工业生产中很少采用。

改进的工作是着重于获得最高选择性的环己基过氧化氢的产量。为了达到这个目的，氧化反应常分两个阶段进行：第一步先在无催化剂、低转化率的条件下进行反应，并采用衬有搪瓷的钢制反应器以防止过氧化氢物的分解；第二步再在另一个加有辛酸铬催化剂的反应器中完成过氧化氢物的分解作用。

也曾提出用硼酸作催化剂的方法。它能选择性地将环己基过氧化氢分解成环己醇，并以硼酸酯的形式把它保护起来。该酯类化合物既能抗氧化，又能耐热解，这样就不会再生成环己酮和热解副产物，从而获得了较高产率的环己醇。

硼酸酯是特别容易水解的。因此为了得到这种硼酸酯就需要尽可能地除去体系中含有的水分，以利于达到酯化反应的平衡。提高酯化反应速度的主要因素是温度和硼酸浓度。温度越高酯化速度越大，但另一方面也要考虑到温度对氧化反应选择性的影响，过高的温度对选择性是不利的。硼酸的浓度必须能够与产生的环己醇迅速形成稳定的硼酸酯。由于环己醇与硼酸的酯化作用在整个体系中是一个最慢的反应，因此硼酸的用量应较多，通常每公斤环己烷中约加入硼酸70~80克。

### 3. 环己烷的钴盐催化氧化

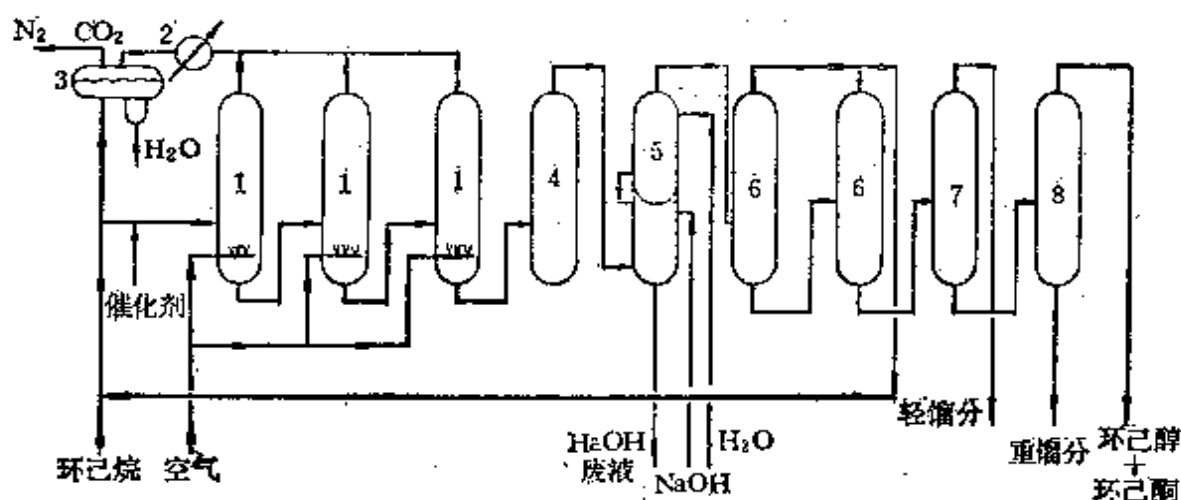


图14-3 环己烷钴盐氧化制混合油的工艺流程示意

- 1—氧化反应器；2—热交换器；3—分离器；4—过氧化物分解塔；  
5—碱洗或水洗塔；6—环己烷蒸馏塔；7—脱轻馏分塔；8—脱重馏分塔

环己烷钴盐氧化反应的工艺流程如图14-3所示。

循环环己烷中补充新鲜环己烷并加入大约100ppm 环己烷钴催化剂后，与规定转化率所需的空气一同进入由三个串联反应器组成的第一个反应器中，然后顺次通过第二个和第三个反应器，为了使环己烷的氧化顺利进行，可在后面的每个反应器中另通入一定量的空气，借以达到规定的转化率。氧化反应在10大气压及150~160°C条件下进行。从最后反应器出来的混合气含有 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $HCOOH$ 、 $O_2$ 及环己烷蒸气，先经热交换器换热冷却，使其中的环己烷和水蒸气冷凝下来，然后将气液混合料送入分离器，分出的惰性气体用本生产中得到的高沸物冲洗回收环己烷后放空。冷凝液因环己烷与水互不相溶而分为两层，上面的环己烷循环使用，下层的水经处理回收少量混合油后放出，作为配制苛性钠洗液之用。

从第三个反应器底部出来的混合液，组成相当复杂，除了主要成分环己醇及环己酮外，还含有 $C_1 \sim C_6$ 的各种一元酸和二元酸它们的酯类以及未分解的过氧化物等，可送入分解器中使过氧化物分解完全。分解作用在不加空气及100°C左右的温度下进行，所得产物经碱洗及水洗除去所有的酸及大部分低

沸点酯类后，送入环己醇回收塔，先在常压下然后在减压下蒸馏，回收的环己烷返回反应系统循环使用。

环己烷蒸馏塔釜液送入净化系统，先经脱轻馏分塔除去低沸物杂质，然后进脱重馏分塔除去高沸物，并从脱重馏分塔的顶部取得混合油制品。

#### 4. 环己烷在硼酸作用下的氧化

硼酸的催化氧化是一个新近发展起来的方法，它的优点是能使产生的环己醇形成稳定的酯类，以防止其继续氧化成环己酮并进而产生各种氧化分解副产物，简化了后面的提纯过程降低了生产成本，而且得到的产品纯度极高，颇适于用作聚酰胺类合成纤维生产的单体。不过它的技术要求较高，设备比较复杂，生产工艺也不如钴盐方法成熟。该法的工艺流程如图14-4所示。

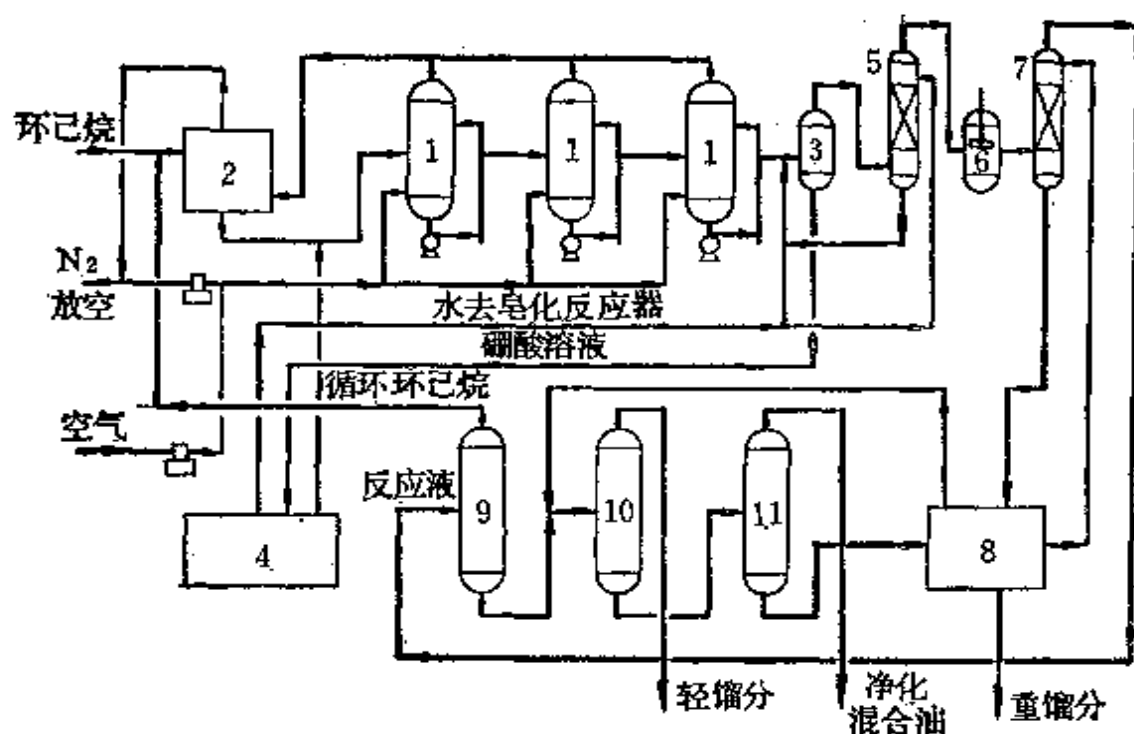


图14-4 环己烷在硼酸作用下的氧化工艺流程示意

- 1—反应器；2—热回收系统；3—水解槽；4—回收硼酸；5—水洗塔；  
6—皂化器；7—分离塔；8—回收环己醇；9—第一分馏塔；10—脱轻  
馏分塔；11—脱重馏分塔



新鲜环己烷与循环环己烷充分混合后，一同进入由三个串联反应器组成的第一个反应器中，并在反应器的底部通入用氮稀释含氧量约4~10%的稀空气。硼酸催化剂以偏硼酸-环己烷悬浮液的形式加入，其用量相当于新鲜环己烷量的10%。三个反应器的平均操作条件为：温度165°C，压力12大气压，在三个反应器中的停留总时间，3小时。

反应后从第三反应器出来的惰性气体中，含有相当量的环己烷，应加以回收，其办法是使惰性气与新鲜环己烷进行换热冷却，将其中含有的环己烷和水蒸气冷凝下来，然后借倾注法分出环己烷，经干燥后循环使用。反应器底部的流出液，一部分返回反应器，其余部分进水解槽，用水处理，这时硼酸酯很快水解成环己醇及原硼酸，后者留在水溶液中，送往硼酸回收工段，使其再变成偏硼酸重新用于环己烷的氧化。回收的方法是首先在减压的结晶器中将溶液冷凝到50°C，并保温一段时间使原硼酸结晶出来。用离心过滤机分出原硼酸后，在转炉中将原硼酸转变成偏硼酸，循环回到氧化反应器。

水解槽中的有机相，借水洗除去残留的硼酸，然后进皂化器用碱液脱除含有的游离酸并使有机酸酯发生皂化反应。这种处理是非常必要的，因为一些挥发性酯类，像甲酸环己酯及乙酸环己酯等不能用分馏的方法从产品中分离出去，从而损害了最终产物的质量，所以必须在分离以前预先借皂化反应将它们破坏掉。另一方面，皂化反应的条件也不宜过于强烈，否则有使环己酮发生缩合作用的危险，防止的办法是碱液浓度不能过高，反应液温度保持140°C以下。

皂化反应液送入分离塔进行初步分离：下面水层进环己醇回收系统，得到的环己醇再送去蒸馏分离；上面有机层先在第一个分馏塔中蒸出大部分未作用的环己烷后，釜液与回收系统送来的粗环己醇合并，再在第二及第三塔中分别脱去轻馏分及重馏分，以制得混合油精品。

制品的气相色谱分析表明，混合油的纯度达99.8%，其中

含环己醇86.2%，环己酮13.8%，主要杂质的重量百分比为：甲酸环己酯0.01%，正戊醇0.03%，环戊醇0.04%，丙酸环己酯0.01%等。

## (二)己二酸的制取

工业上己二酸多半是由混合油的氧化制得。采用的方法有两种：硝酸氧化；空气氧化。

在实际生产中，第一种方法要重要得多，因为用空气氧化法制得的产品，质量较差，不能达到合成纤维聚合级的纯度要求。从技术经济的观点来看，将环己烷空气氧化制混合油和混合油硝酸氧化制己二酸两者结合起来的生路路线是最为经济合理的。得到的总产率比较高，产品的质量也比较好。环己烷空气氧化与混合油硝酸氧化相结合的工艺流程表示在图14-5中〔9〕。

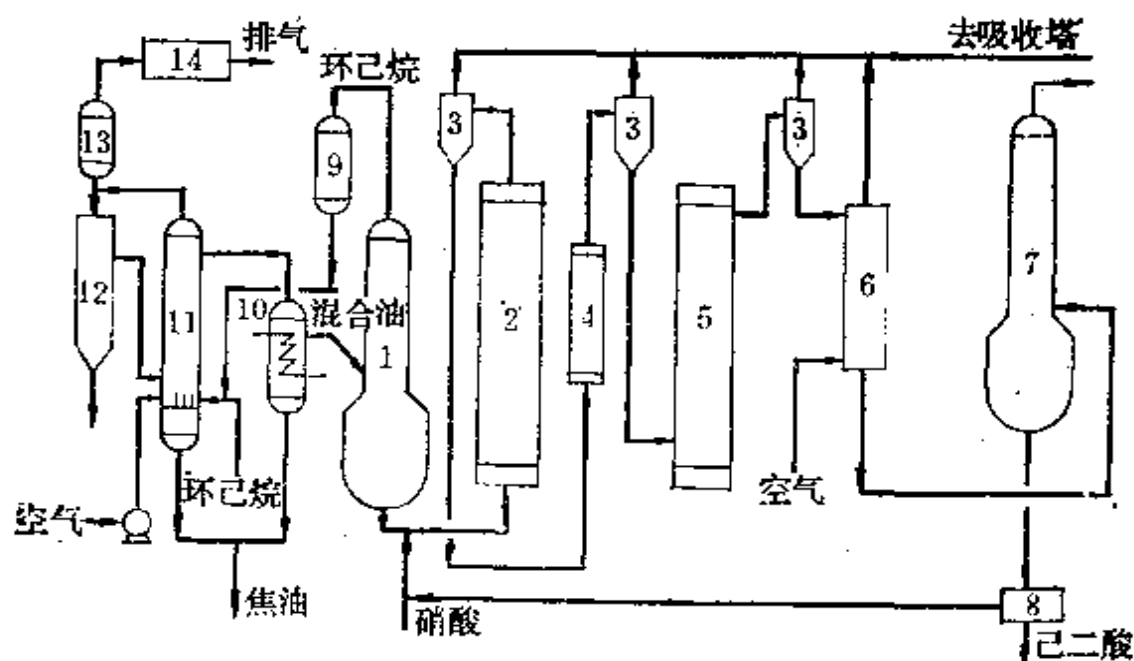


图14-5 环己烷空气氧化与混合油硝酸氧化相结合的工艺流程示意图

1—拔顶蒸馏柱；2—第一氧化塔；3—分离器；4—预热器；5—第二氧化塔；6—汽提塔；7—硝酸蒸馏柱；8—结晶系统；9—冷凝器；10—冷却器；11—空气氧化器；12—倾注洗涤器；13—压力冷凝器；14—捕集油

从环己烷空气氧化车间送来的混合油(由环己烷制混合油的方法已在前面叙述),经冷却后进拔顶蒸馏柱,蒸去未作用的环己烷,然后用60%浓度的 $\text{HNO}_3$ 进行氧化。混合油的氧化反应分两步进行:首先60% $\text{HNO}_3$ 与混合油以3:1或更高的比例一同送入第一氧化塔,反应在65~70°C及3大气压的条件下进行;为了使氧化反应得到比较满意的结果,常在体系中加入少量硝酸铜和钼酸铵作催化剂,硝酸铜对环己醇或其它中间体形成各种酸类杂质的反应具有抑制作用,而钼酸铵则能阻止二酮类中间体生成副产物。在上述条件下反应45分钟,可使90%的混合油转变成己二酸。第一氧化塔出来的反应液,经分离器分出氧化氮气体并通过预热器预热后送入第二氧化塔,在90~110°C温度下继续反应45分钟,以达到完全的氧化。

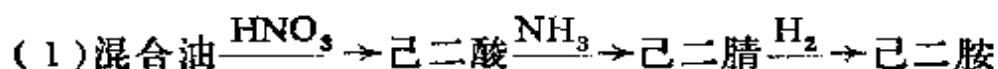
反应液从第二氧化塔出来后进入汽提塔,用空气吹出溶解的氧化氮及其它气体,再在硝酸蒸馏柱中蒸出硝酸蒸气,所有各个反应器及设备中收集到的气体都送去吸收,以便回收硝酸重新再用。

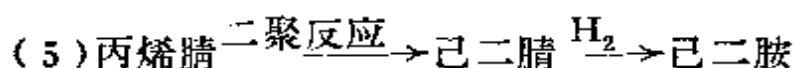
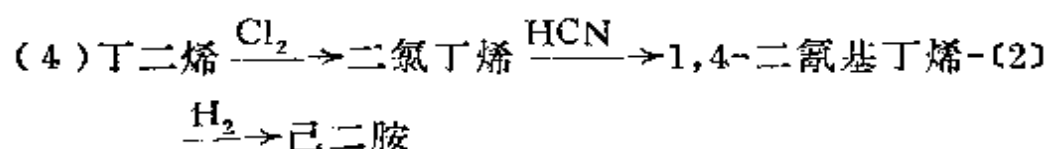
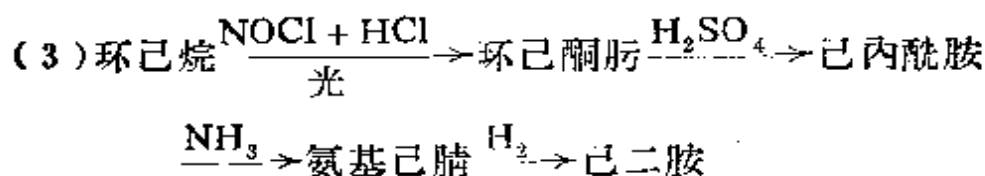
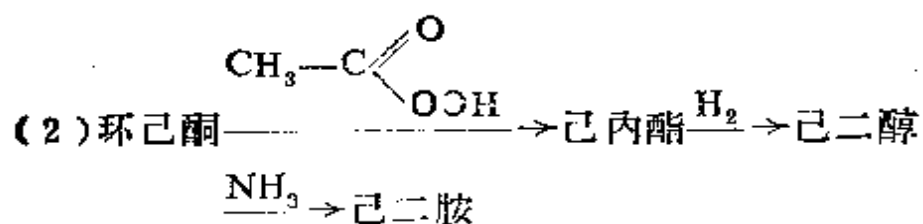
经过脱气的己二酸粗制品送往结晶系统进行纯化。结晶处理也分两步进行:第一次结晶得到大约95%纯度的产品,经离心过滤后,再使其溶解于水,并在第二结晶器中进行重结晶,以得到聚合级纯度的己二酸。

本方法的经济指标,与硝酸的用量密切相关。提高硝酸用量比一般可得到较多的己二酸,但同时也增加了原料和操作的費用,并需要有一套更有效的回收装置,在经济上是未必有利的。

### (三)己二胺的制取

己二胺是生产尼龙-66的另一种单体,工业上有多种不同的制法,主要的生产路线有下面几条:





上述方法中，以第一种己二酸的路线最为重要；第二种和第三种方法主要用于己内酰胺的生产，留在后面讨论；第四、第五两条是具有发展前途但生产工艺不如第一种方法成熟。本章重点讨论第一种方法，第四、第五两种方法只作简要的介绍。

### 1. 己二酸法

通常由己二酸制取己二胺的方法分两步进行：第一步先将己二酸转变成己二腈；第二步再借己二腈的加氢制成己二胺。在实际生产中，这两步过程常是连续进行的，并不需要分离出己二腈中间生成物。其工艺流程如图14-6所示[10]。

将固体己二酸熔化，并在205°C及氨的存在下保持液体的状态，以备应用。另将无水氨液置于蒸发器中，在20°C及8~10大气压的条件下进行气化，并在进入反应器之前，过热至280°C。液态己二酸从贮槽取出，也同样热至280°C，然后与氨以1:10的分子比通过雾化器喷入反应器中。反应器为特殊设计的多管式结构，用载于氧化硅上的硼酸或磷酸硼及磷酸作催化剂。反应时强烈放热，因此必须严格控制温度，并使离开反应器的气体产物迅速冷却到230°C，以防分解。反应气体经冷

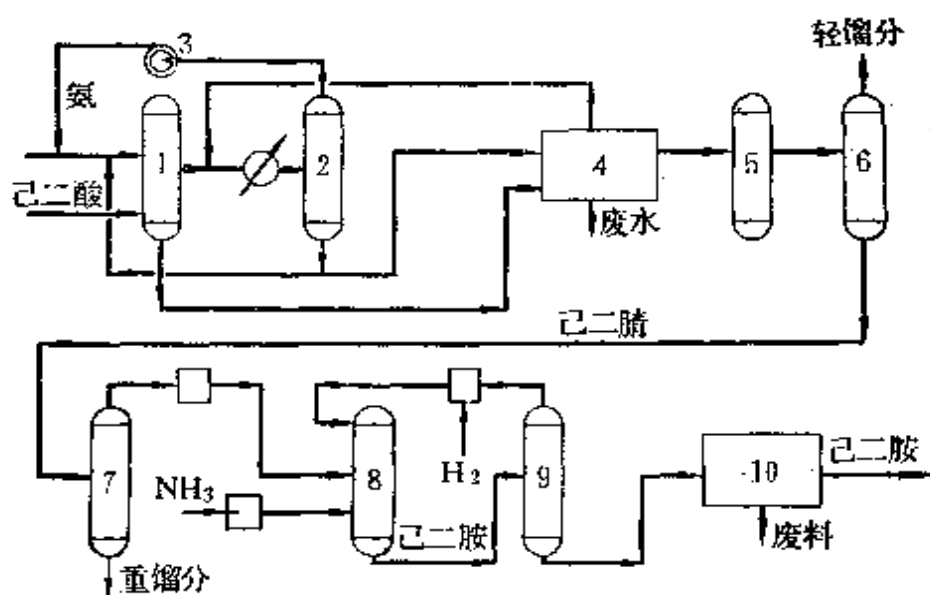


图14-6 由己二酸制取己二胺的工艺流程示意图

1—反应器；2—分离塔；3—压缩机；4—氨回收；5—化学处理塔；  
6—脱轻馏分塔；7—脱重馏分塔；8—氢化反应器；9—分离塔；10—  
纯化系统

却后分为气、液两相：气相组成大部分是氨及水蒸气，并含有少量己二腈和己二酸，进一步冷凝后，不凝氨气经压缩机返回反应器；液相中主要含己二腈、部分氰化的酸、未作用的己二酸及一些副产物，可送入第二反应器继续作用，使反应尽可能达到完全(图中未表示)。

从反应器出来的蒸气，经初馏得到己二腈粗制品，先进行脱水，并同时除去一些重组分副产物，再进行减压蒸馏除去一些轻组分杂质，最后经化学处理及进一步精馏，以获得己二腈纯品。

己二腈的加氢反应是在含有催化剂的固定床反应器中，借己二腈、液氨及甲苯组成的液体物与氢、氨和少量己二腈及甲苯等气体混合物的相互接触进行的。重要的是所有的反应物质都需要极纯，以免催化剂中毒。反应在 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 及 $600 \sim 700$ 大气压的条件下进行，用载体上的氧化钴作催化剂<sup>[11]</sup>。氨的存在是为了降低由伯胺转变成仲胺及叔胺的倾向，它也是己

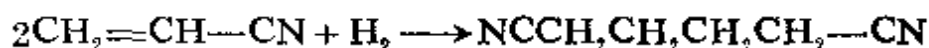


所用的原料丁二烯、氯气和氰化氢等反应剂也都是价廉易得的  
商品；如果丁二烯和各种反应剂能充分供应的话，今后有着广  
阔的发展前途。

### 3. 丙烯腈二聚法

此法首先由美国的孟山都公司(Monsanto Company)实现  
工业化生产，不久日本的旭(Asahi)化学公司也有了很大的发  
展，并取得了自己所特有的二聚合方法。

在孟山都公司的方法中<sup>[13]</sup>，将丙烯腈溶于电解液，配成  
不小于10%的浓度，导入电池的阴极槽中。电解液为四乙基铵  
对-甲苯硫酸盐的水溶液，用铅作阴极；阴、阳极之间用离子  
交换树脂膜隔开，阳极室内充有稀硫酸。在阴极电解液的pH  
值保持7~9.5的情况下，借电解液的还原作用使丙烯腈发生二  
聚反应形成己二腈，产率达90%以上。



丙烯腈

己二腈

反应过程中生成的双氰乙基醚副产物，借碳酸镁、氧化  
铝、三氧化铬、过锰酸钠等助剂的作用使之分解而被除去，其  
它杂质如丙腈、乙腈醇及2-氰乙基己二腈等则用蒸馏法把它  
们分离出去。己二腈按上述的方法进行加氢即得己二胺。

此法的优点是采用价廉的丙烯腈作原料，产率较高，但能  
量消耗和设备费用比己二酸的方法大得多。

### (四) 66盐的制取及其聚合过程<sup>[14]</sup>

生产尼龙-66的第一步是首先形成己二酸己二胺盐(俗称66  
盐)。将化学计算量的己二酸及己二胺溶于水中(18°C时能溶解  
47%)，为了保证反应剂的相互平衡，两者的当量必须完全相  
等，这样才能制得高分子量的聚合物。第二步为溶液的净化  
和蒸浓，这是下一步骤所必需的。蒸浓后的水溶液加苯进行萃  
取，分出苯层，并借蒸汽浴蒸干苯液，即得白色结晶的66盐，  
其熔点约为190°C，再将66盐溶于软水中，并过滤除去含  
有的杂质，配制成47~60%的溶液，以备应用。

66盐的聚合方法。一般多把已配好47~60%的66盐水溶液导入充有惰性气体( $N_2$ 气)的聚合釜内,并加入一定剂量的助剂如消光剂、颜料、醋酸以及热和光的稳定剂等,其中醋酸用作粘度稳定剂,使溶液粘度控制在2.2~2.8内,其用量约为0.6~1.2分子%。

缩聚反应时,首先用 $N_2$ (也可用水蒸气)排出釜内的空气,然后密闭聚合釜,在220°C及18大气压的条件下进行反应。此后1~2小时内逐步升温至270~280°C,压力靠不断放气的办法保持恒定,这是防止缩聚物发生冻结现象所必需的措施。

当缩聚反应即将结束时,逐渐减压至常压,并在270~280°C温度下保持1小时,使缩聚物达到100左右的平均聚合度(即聚合链中平均含有100个酰胺键)。如果需要聚合度更高的产物,可将熔融物进行真空处理,待达到规定的要求后,取出熔融物、经冷却、干燥、切片而得成品。在连续生产的过程中,上述方法经一定改进后,可由熔融物直接纺成纤维。

## 二、聚酰胺-6(尼龙-6)的生产

环己烷另一重要的工业用途是生产尼龙-6。尼龙-6为己内酰胺的均聚物。由己内酰胺制取尼龙-6的特点是只需要己内酰胺一种单体,缩聚时所必需的羧基和胺基同在一个分子内,两者的当量绝对相等,不象66盐那样必须严格控制己二酸和己二胺的用量,它的生产工艺比起尼龙-66要简单得多,同时纺丝性能也同样优良,因此近年来发展很快,许多聚酰胺类合成纤维的新建工厂,大都采用此法进行生产。

工业上生产己内酰胺的方法有很多种,其中自以环己烷通过环己酮的方法最为重要。传统的方法是用苯酚作原料,由于苯酚的供应量不足而且价格昂贵,使己内酰胺的生产成本,远比环己烷的方法为高,现已几乎不用。近年来为了找到过程较短成本较低的己内酰胺生产路线,曾经发展了几种合理的方法:它们或者是工艺过程的步骤较少;或者是避免生成不需要



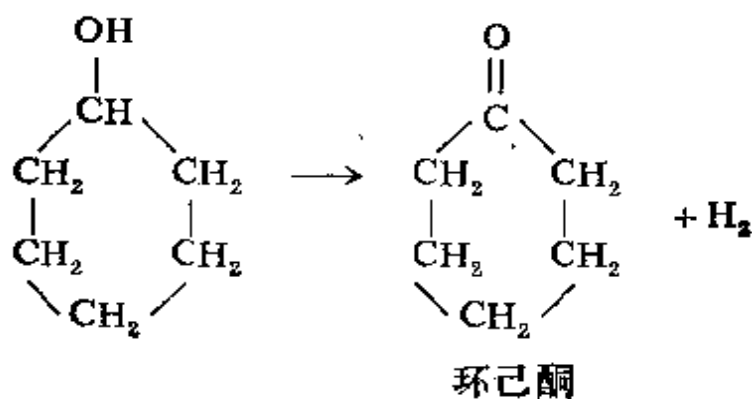
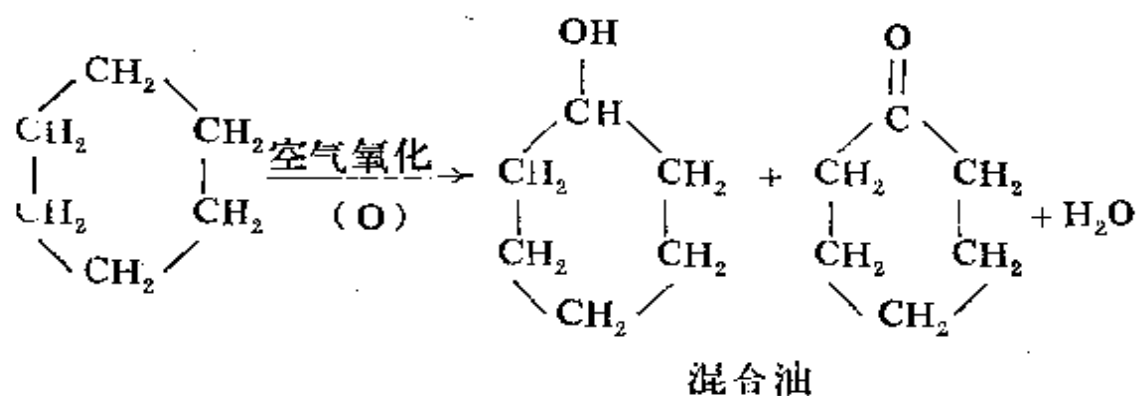
的副产物；或者是采用价廉易得的原料。值得指出的是光亚硝化法和以甲苯为原料的生产方法。

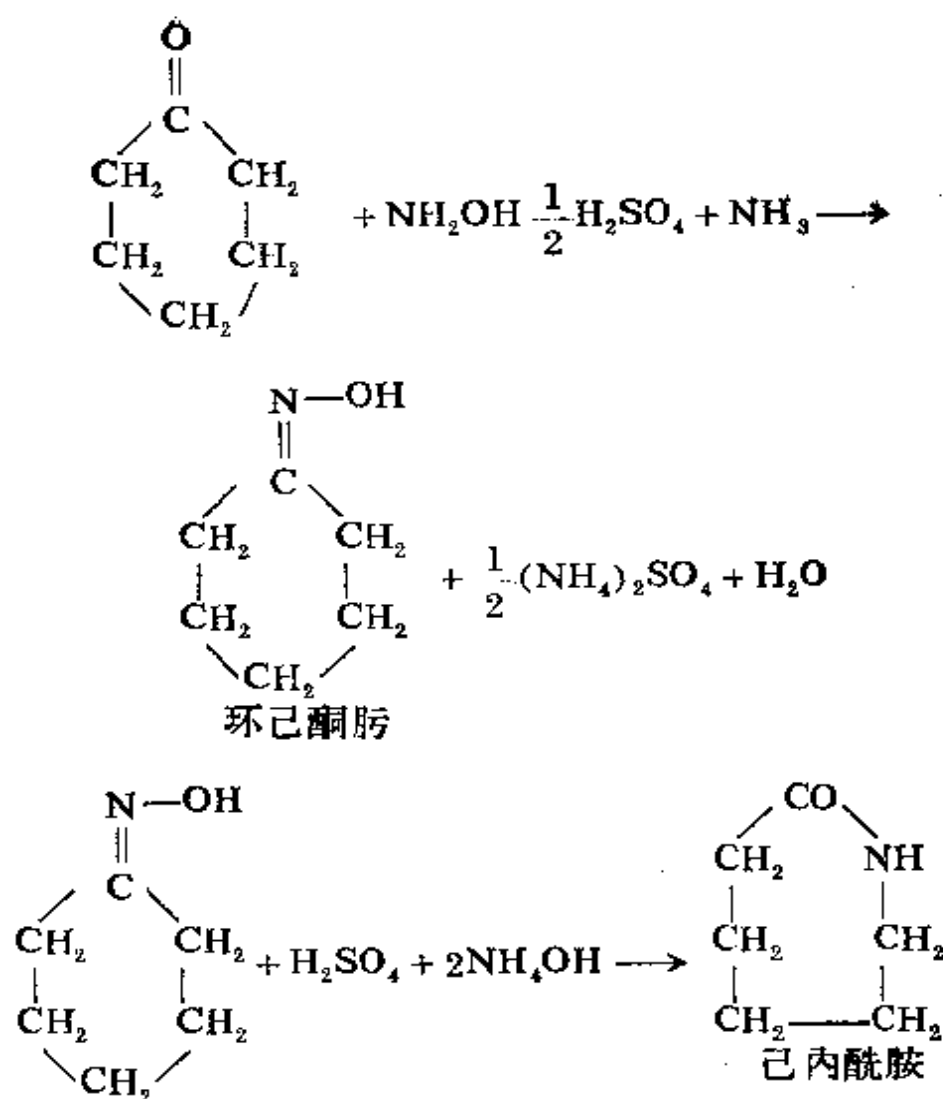
### (一) 由环己烷制取己内酰胺的方法

由环己烷制取己内酰胺的转化过程有很多种，主要的方法有三条，它们是：酮肟法；乙酰化-硝化结合法；己内酯法。

#### 1. 酮肟法

酮肟法是目前最常用的方法<sup>[15]</sup>，生产过程分四步进行：第一步先由环己烷制成环己醇和环己酮的混合物（混合油），第二步再将混合油气化，在一定条件下，使其中含有的环己醇脱氢转化成环己酮；第三步环己酮经纯化后与羟胺硫酸盐作用生成环己酮肟；最后在浓硫酸或发烟硫酸的存在下，借毕克曼重排反应（*Beckmann Rearrangement*）转变为己内酰胺，各步过程的反应式如下：





过程的第一步已在前面讨论，不再重复，其它各步的反应条件如下。

混合油中环己酮的脱氢反应在 $350\sim 420^\circ\text{C}$ 及常压下进行，用载在氧化硅上的氧化锌或锌、钙、钾的混合氧化物作催化剂，所需的热借循环流动的熔盐提供。出来的气体产物经冷却和冷凝后，分出不凝气体（主要是氢），冷凝液进入由两个蒸馏塔组成的纯化系统中，先在第一塔除去水分及轻馏分，再在第二塔除去高沸点重馏分而获得环己酮纯品[16, 17]。

纯环己酮与羟胺硫酸盐在 $80\sim 110^\circ\text{C}$ 内相互缩合形成环己酮肟，反应热借反应液循环流过器外冷却器的办法被移除，释出的硫酸用25%的氨水溶液中和至pH值近于7.0，这时环己酮

脞就以油状层分离出来。借倾注法把含有脞的有机相与下层的硫酸铵液分开。副产的硫酸铵液经结晶处理后用作农肥。

得到的环己脞粗制品在低于 $140^{\circ}\text{C}$ 及发烟硫酸的作用下进行毕克曼重排转变成己内酰胺，将此含有己内酰胺和硫酸的混合液送入脱气槽，冷却至 $75^{\circ}\text{C}$ 以下，以防己内酰胺发生水解。混和液进一步冷却后，用13%的氨水溶液进行中和，在中和过程中，应使混合液在脱气槽与排气罐之间反复循环流动，以避免温度的突然升高。

分出的己内酰胺油状层，用三氯乙烯或苯抽提，然后进行蒸汽蒸馏分出溶剂，再经精馏而得成品。

此法的主要缺点是副产大量的硫酸铵，每生产1吨己内酰胺，可生成5吨硫酸铵，因此它的价值将大大影响着整个过程的经济指标。不过己内酰胺的产率几乎是定量的，而且中间生成的环己脞中不含任何未作用的环己酮，己内酰胺的质量很高，非常适用于合成纤维的生产。

另一种生产脞的方法是既可免去环己烷的空气氧化，又不需要应用羟基硫酸盐，这就是环己烷的直接硝化法。环己烷的硝化反应在 $180^{\circ}\text{C}$ 及30大气压的液相中或在 $300^{\circ}\text{C}$ 及常压的气相中进行。这两种情况的转化率都不高，只有60%左右；在液相反应中还同时生成一些己二酸。

得到的硝基环己烷可借硼磷酸催化剂的还原和脱水作用直接生成己内酰胺<sup>[18]</sup>，也可以在 $140^{\circ}\text{C}$ 及34大气压的条件下，先使硝基环己烷通过锌-铬催化剂或是含铅或铅盐的钨还原成环己脞，然后按前述的毕克曼重排反应转变为己内酰胺<sup>[19]</sup>。

这个方法曾被美国杜邦公司所采用，但不久就停止生产，可能在技术上还存在着一些问题。

在用羟胺硫酸盐进行缩合反应和用硫酸进行毕克曼重排的过程中，为了减少或避免大量的硫酸铵的生成，曾试图改用其它的酸，如磷酸、硼酸等，但还没有在工业生产中正式被采用。

羟胺磷酸盐酮肟法(简称HPO法)是硫酸再循环的新方法,硫酸铵的生成量减少了40%,后加以改进可以完全不生成硫酸铵。

在HPO方法中[20],羟胺是借助氢与含有亚硝酸基离子的无机液体相互接触而生成的,反应时用磷酸作缓冲剂,一种贵金属作催化剂。得到的羟胺在甲苯溶剂的存在下与环己酮起作用,避免了羟胺硫酸盐的应用,减少了硫酸铵的生成量。

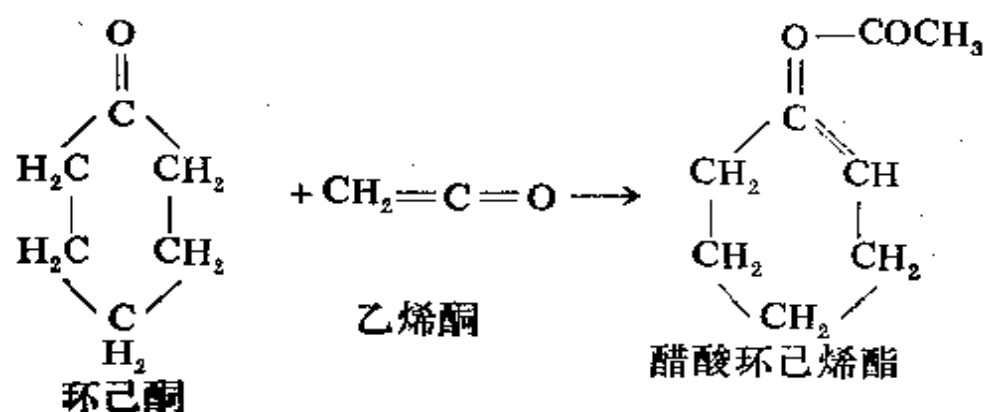
在改进后的新方法中,既没有使用羟胺硫酸盐,同时又将重排反应时所用的硫酸,与氨水溶液作用形成硫酸氢铵,并在1000°C高温下热解成 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{N}_2$ ,再将生成的 $\text{SO}_2$ 转变为发烟硫酸重新加以使用,这就完全避免了硫酸铵的生成。硫酸用氨中和至硫酸氢铵为止,是为了形成较易热解的物质。

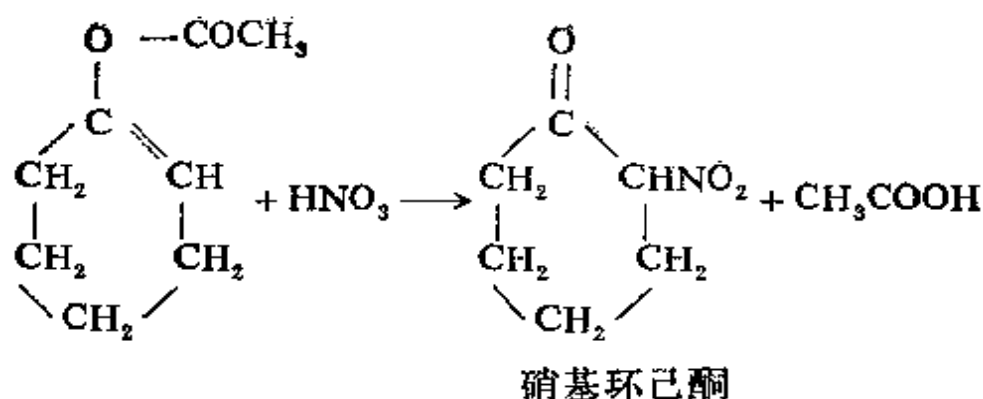
纯化己内酰胺的初步处理是借倾注法分离出来后,用苯萃取,蒸出苯溶剂,再将共溶于水中,过滤除去含有的杂质而后进行蒸汽蒸馏。再在连续结晶槽中,借结晶法进一步提纯以得精品。

## 2. 乙酰化-硝化结合法

根据中间厂的实践表明,这个方法在技术上是可行的,在经济上也是合理的;它的主要优点也是不产生大量的副产物。

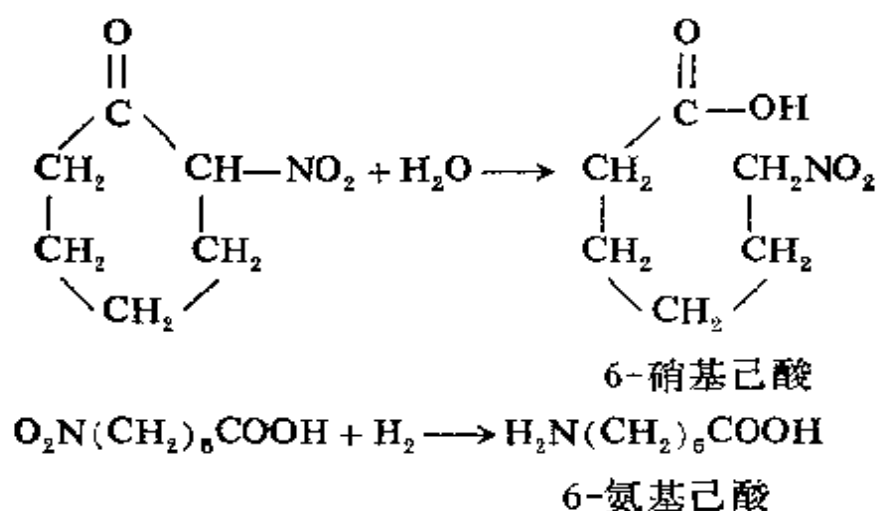
该法的生产过程是,首先在醋酐介质中使环己酮与乙烯酮发生乙酰化反应,制得醋酸环己烯酯,然后进行硝化而生成硝基环己酮。



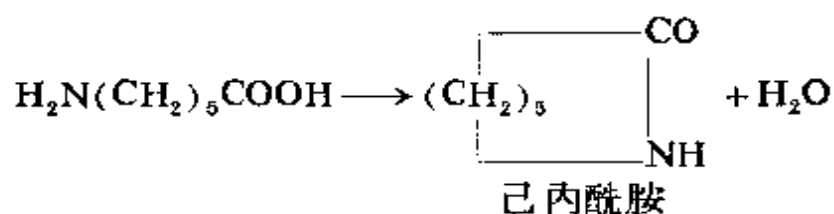


乙酰化过程是这个方法的关键反应，因为只有当环己酮在醋酐介质中通过醋酸环己烯酯的阶段，才能有效地得到选择性的一硝化反应，从而消除了硝化中可能遇到的许多困难问题，同时这个反应并不需要使用大量和高浓度的硝酸。

硝基环己酮的开环反应是借助碱液中的水解，然后在中温、低压及催化剂的存在下进行加氢反应而实现的：



将氨基己酸的水溶液加热，可发生分子内的脱水作用而生成己内酰胺，未作用的酸循环回到反应系统中，使其再转变为己内酰胺，因此它的总产率是比较高的。



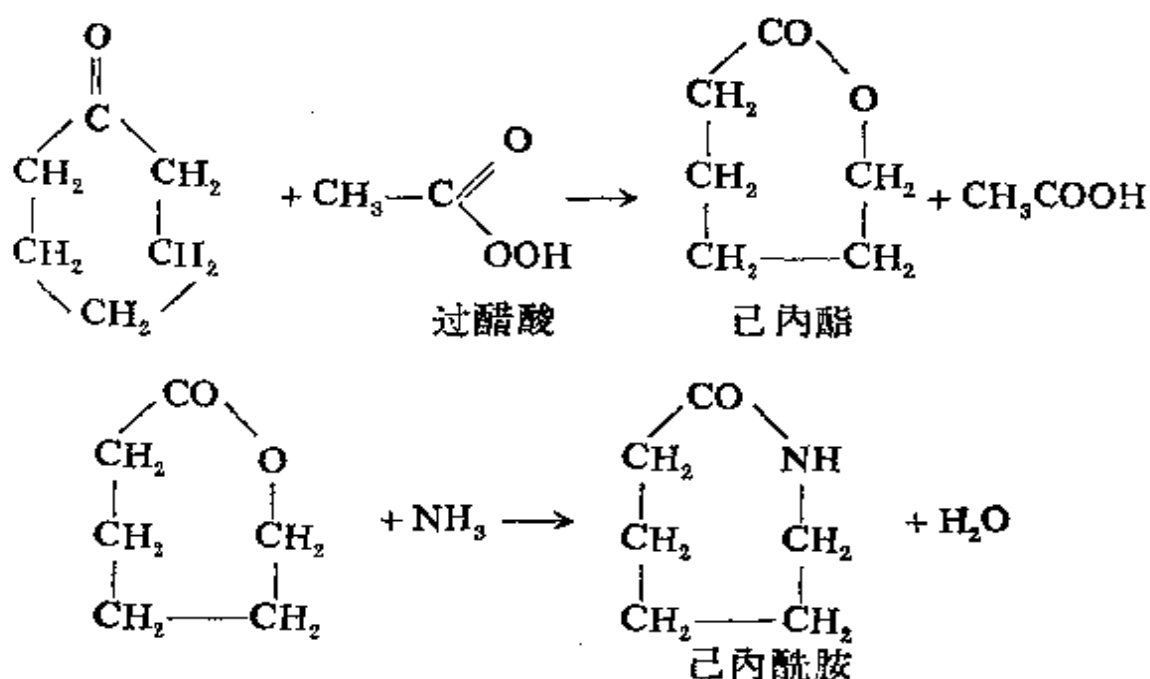
己内酰胺能够很容易地用适当的有机溶剂从反应混合物中

萃取出来，并在下一步的纯化过程中回收溶剂，循环使用。

这个方法虽然也经过环己酮的阶段，但不用通常的氧化和毕克曼重排反应，因而消除了副产硫酸胺的可能性。至于反应中副产的醋酸，可以全部循环，使其再转变成乙烯酮，重新用于环己酮的乙酰化反应，因此总的经济指标是相当吸引人的。

### 3. 己内酯法

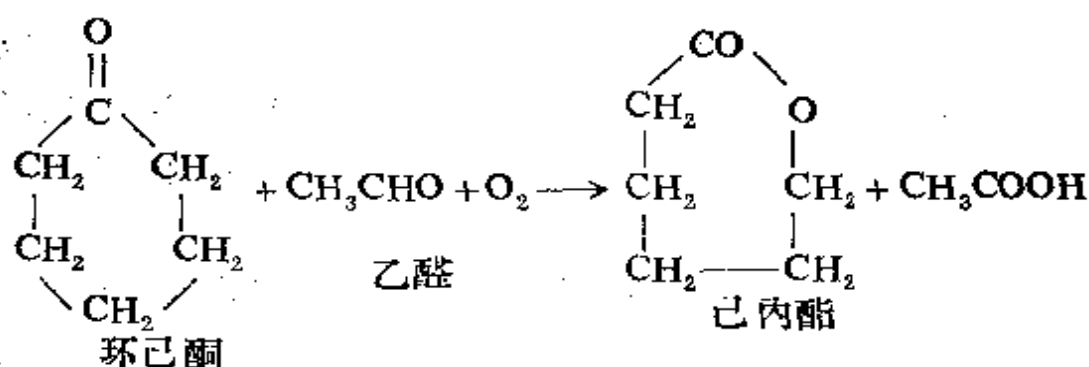
另一种避免生成硫酸铵的方法是在联合碳化物公司的一个工厂中首先被采用的。在这个方法中，环己酮首先用溶于乙酸乙酯中的过醋酸氧化成己内酯，然后在100°C及220大气压的条件下与氨水溶液作用形成己内酰胺，经萃取和提纯而得成品。



此法的缺点是产率较低，最高只能达到90%，而且几乎有等量的醋酸生成，如果当地没有足够大的醋酸市场，这就会大大影响到己内酰胺的生产成本（通常过醋酸不是由醋酸而是由乙醛制成的）。

氧化环己酮所需的过醋酸，也可以在反应体系中就地生成，即在30~50°C及少量锰基催化剂的作用下，使环己酮与乙醛、空气的混合物作用，在反应条件下，乙醛被氧化成过醋酸，就与环己酮反应而生成己内酯；反应中同时生成的醋酸，

可借蒸馏法把它分离出去。



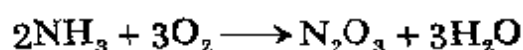
此法的产率比上法略低，但从生产工艺的角度来看，就地氧化法是比较好的，因为所需的氧化剂取自空气中的氧，成本便宜，操作也比较安全，只要不违背操作规程，可避免爆炸的危险性。

无论采用哪一种方法，第二步都是使己内酯与2~10倍量的氨水溶液充分混和然后送入高压釜，在100°C及220大气压的条件下保持1小时。待反应达到稳定平衡后，放出反应液，用适当的有机溶剂把己内酰胺萃取出来，再经精制而得纯品，产率达65~70%。

## (二) 光亚硝化法<sup>[21, 22]</sup>

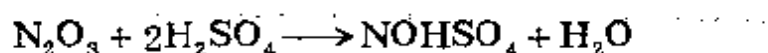
这是一种由环己烷直接转变成环己酮肟的方法，而且是应用光化学反应，借助汞蒸气灯射出的光，使环己烷与亚硝基氯发生亚硝化反应来实现的。生产过程的第一步是制取亚硝基氯，可通过下列的反应制成：

(1) 在常压、700°C及铂-铑网的催化作用下，将氨用空气氧化成三氧化二氮：



三氧化二氮

(2) 氧化氮经冷却后，在吸收塔中与浓硫酸作用制得亚硝基硫酸



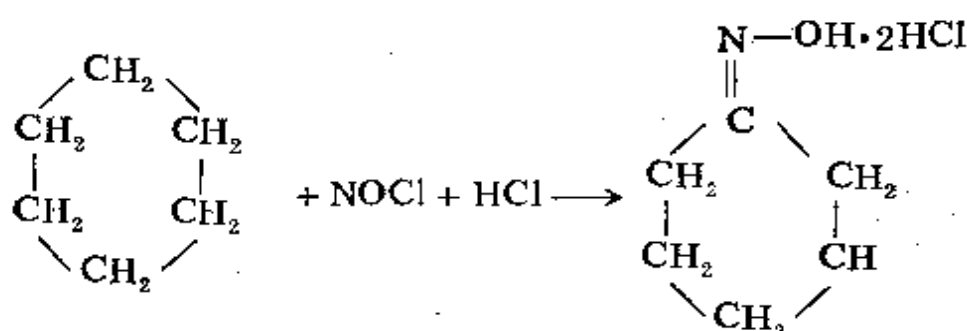
亚硝基硫酸

(3) 亚硝基硫酸与预热的氯化氢作用而产生亚硝基氯与氯化氢的混合气体



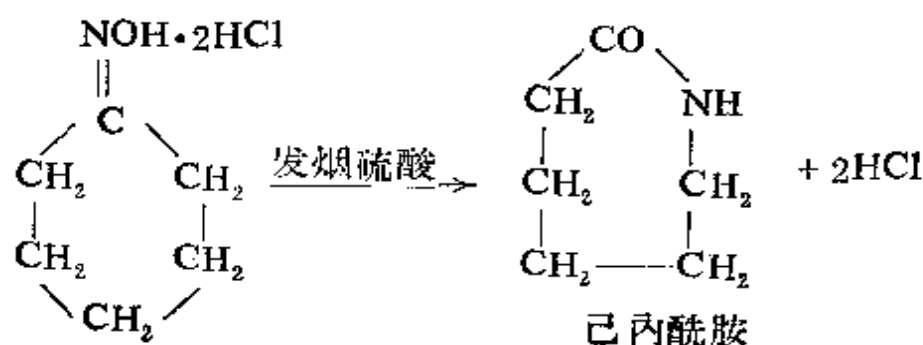
亚硝基氯

将亚硝基氯与氯化氢的混合气导入光化学反应器，在  $-10 \sim +16^\circ\text{C}$  及光的作用下，与纯环己烷发生亚硝化反应而生成环己酮肟的氯化氢物



环己酮肟氯化氢

光化学反应器为一个具有平顶盖的圆柱形臥室容器，通过平顶盖装入20瓩的汞灯，发出3600~6000 Å的光射线。应该指出，用波长低于3000 Å的光照射，将导致产生焦油副产物。生成的环己酮肟氯化氢，以重液层的形式从反应器的底部放出，加入发烟硫酸使其发生毕克曼重排而转变成己内酰胺的硫酸液，释出的氯化氢循环使用。得到的己内酰胺硫酸液用氨中和，于是己内酰胺就浮在硫酸铵液的上面而被分离出来，最后经减压蒸馏提纯、冷却及切片而得成品。



己内酰胺

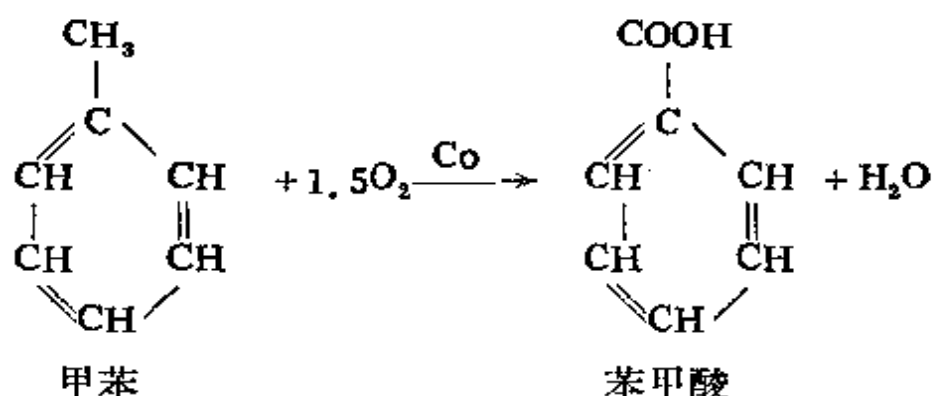


此法的特点是过程简单，与传统方法比较，所有从环己烷至环己酮肟的中间阶段都已免除，副产硫酸铵的生成量也只有通常方法的一半，因而引起人们极大的注意；它的缺点是能量消耗大，产率比较低，每吨时的酮肟产量只有0.3公斤左右。

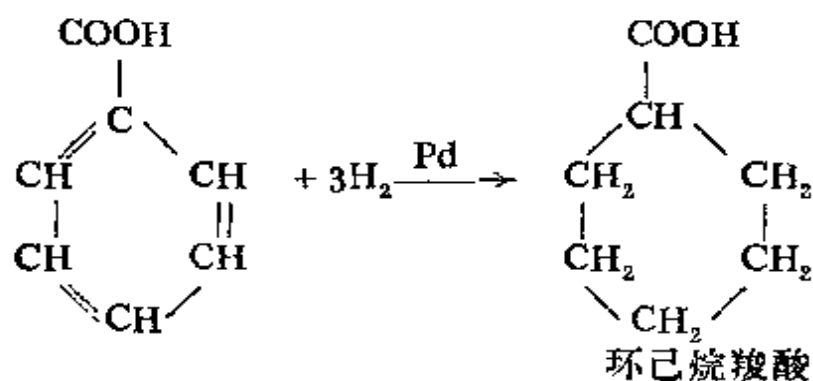
### (三)由甲苯制己内酰胺

这是一种不用环己烷作原料而由甲苯制己内酰胺的方法。甲苯大量存在于煤焦油及石油加工产品中，价廉易得，而且由甲苯经苯甲酸的生产工艺，过程简单，产率较高，有着广阔的发展远景。

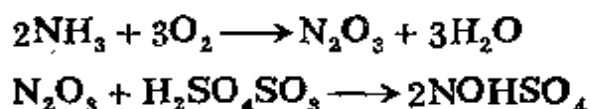
过程的第一步是先使甲苯氧化成苯甲酸，反应在160～170℃及8～10大气压并用钴盐作催化剂的液相中进行，用空气作氧化剂：



第二步是将苯甲酸加氢生成环己烷羧酸。反应在170℃及10～17大气压的液相中进行，用载在活性炭上的钯作催化剂，并借助一系列装有搅拌器的加氢反应器来完成。过程的转化率可达99%，产率几乎是定量的：

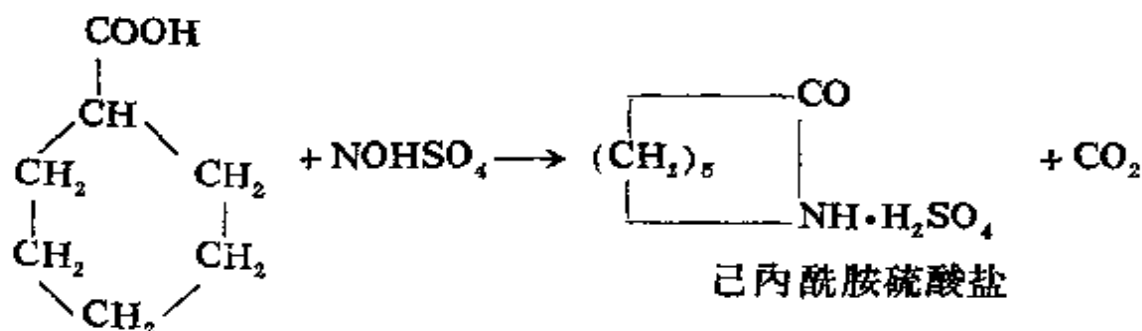


第三步是用73%亚硝基硫酸的硫酸液作亚硝化剂，使与环己烷羧酸作用而生成己内酰胺。亚硝基硫酸是氨在铂-铑网上借空气氧化产生三氧化二氮，然后吸收在发烟硫酸中而制成的：



#### 亚硝基硫酸

将环己烷羧酸与亚硝基硫酸液一同送入己内酰胺的合成反应器中。为了操作的安全，环己烷羧酸最好先与发烟硫酸混合而后导入反应器。该反应系统为一组多段混合的装置，每一段中进入的亚硝基硫酸液量，应保证其完全的转化，并使环己烷羧酸的转化率维持在50%的水平上，它的主要反应是：



将得到的己内酰胺硫酸盐在低温下加水进行水解，反应完全后，用环己烷萃取出未作用的环己烷羧酸循环使用。最后将反应液进行中和，再经萃取、提纯而得成品。此法副产的硫酸铵量只有普通方法的一半。

#### (四) 己内酰胺的聚合

最初的方法多在加压的聚合釜中间歇操作。生产过程大致如下：

己内酰胺称量后经加料孔加入装有搅拌器和蒸汽夹套的搪瓷熔化锅内，并添加5~10%的水或66盐的水溶液。加完后通蒸汽入夹套中使己内酰胺熔化。密闭加料孔，开动搅拌器，搅拌40~60分钟，至己内酰胺完全熔融为止。于是打开加料孔，

加入0.3~0.4% (分子) 的冰醋酸(粘度稳定剂), 0.3~2 % 的二氧化钛(消光剂) 以及其它添加剂, 再关闭加料孔, 经5分钟搅拌, 取样测定合格后, 从底部出料口流出, 经过滤器送入聚合釜, 加料完毕后, 逐渐将温度加热到250~260°C, 压力上升至15表压, 并开始放出部分蒸气以维持压力在10~12表压之间。温度再达260°C以后逐渐排出蒸气, 使釜内压力在3小时内从10~12表压降至0.5表压, 然后在245~255°C温度下逐渐降至常压。操作完毕后, 通N<sub>2</sub>入釜内, 再将压力升至3~4表压, 并从底部放料口放料。

聚合釜由不锈钢制成, 容积在1~6米<sup>3</sup>之间, 高与直径之比约为2:1, 装料系数0.75。聚合釜通过夹套或釜内蛇管加热, 载热体一般用联苯与二苯醚的混合蒸气。过滤器和熔化器通往聚合釜的管路都要用水蒸气加热, 以防己内酰胺固结而阻塞管路。

熔融聚合体从釜中出来后, 借压缩空气经阀门使其呈带状压出, 并立即浸入10~12°C的水槽中, 经冷却凝固成铸带, 然后送到切片机切成薄片, 进行下一步的处理。

将聚合体薄片送入萃取器, 用蒸馏水在100°C下搅拌洗涤2小时, 除去含有的低分子物。聚合物需经三次洗涤, 才能使低分子杂质从10%降至1~1.5%。萃取完毕后, 打开萃取器底部阀门, 放入袋内, 用离心机除去部分水分后, 再送往真空干燥筒进行干燥, 温度保持125~130°C之间, 余压6~10毫米汞柱。干燥进行20~24小时, 直至水含量达到0.07%为止。

连续生产尼龙-6的过程是在筒式反应器中进行, 设备比较简单, 而且能得到质量较均一的聚合体, 特别适用于短纤维的制造, 生产过程如下。

粉状或片状己内酰胺称量后装入熔化锅中, 用蒸汽加热至90~100°C使之熔化, 并用N<sub>2</sub>排尽锅内空气。己内酰胺完全熔化后, 用泵批量地打入混合器内, 在此添加5~10%的水(也可用66盐或氨基己酸溶于1.3倍水配成的水溶液) 和粘度稳定剂

(醋酸)，后者的加入量为己内酰胺的0.3~0.4%(分子)，使反应液在聚合时的相对粘度保持在2.5~3.2内。

混合物搅拌均匀后，经过滤器进中间槽，然后打入计量混合系统，在这里再加入消光剂和其它化学剂如颜料、热及光的稳定剂等。消光剂的作用在于使产物减低透明性，增加洁白度，并防止织物产生不快的光泽；常用的消光剂是经胶体磨处理过的二氧化钛细粉，用量约为0.3~2%。

混合料配好后，在常压下缓慢地自上而下通过反应筒的三个加热段，使己内酰胺在催化剂的作用下逐渐聚合。反应筒中的温度分布为：上段，250~260°C，中段，260~270°C，下段，250°C。

进入反应筒中的物料量必须与聚合体熔融物的放出量相平衡，以保证聚合反应的连续进行。从反应器出来的熔融物进入真空系统，借蒸馏法除去含有的水和低分子组分后，经分配系统送往纺丝厂直接精纺，这就免去了通常的切片和装卸输送等过程。

如果需要切片的话，可将反应器出来的熔融物用计量泵打入纺丝槽，并通过喷丝头形成通心粉状的空管，送往冷却槽冷却后，切成长度均一的薄片，并在萃取器中用软水洗去低分子物，经分离器进入鼓式干燥器进行真空干燥后，送去贮存或直接送往加工厂。

## § 6 尼龙-66和尼龙-6的用途

尼龙-66和尼龙-6是合成纤维中的重要品种，具有质轻、耐磨、不易被虫蛀蚀等优点，为天然蚕丝所不及；但成本较贵，阻碍了它们的普遍应用。

尼龙-66和尼龙-6在服装、生活用品及工业应用等方面，有许多类似的地方，但也有各不相同的用途。一般来说，尼龙-66用于工业制品，如耐磨绳缆、过滤布、传送带、轮胎帘子

线、鱼网等比较好，而尼龙-6 则在生产袜类、衬衣或制成短纤维代替羊毛等方面较为普遍。

这两类聚酰胺(包括其它聚酰胺)也是性能优良的热塑性塑料，具有耐磨损、高强度、高熔点、摩擦系数小等优点。作为塑料时，主要用于制造耐磨的轴承、齿轮、轴套等，这类零件的主要优点是操作无声，使用时可不加润滑剂，以及能在水、烃与弱碱溶液中应用。

### 参 考 文 献

- [1] Hyd.proc.and pet.Ref.Nov.1961, p.234.
- [2] Ind.Eng.Chem., 1945, 37, 352.
- [3] Ber, 1933, 66, 1097.
- [4] J.A.C.S. 1939, 61,1717.
- [5] Gallant R.W., 'Physical properties of Hydrocarbon's Gulf publishing Company, Houston U. S. A. 1970, Vol.2, p.154.
- [6] Chem.Eng., 1970, 77,108.
- [7] Revue de Institute Francais dupe'trole, vol. 19, No. 9, Sept. 1964.
- [8] Berezin and Emanuel The Oxidation of Cyclohexane' Maskva-pergamon press, 1966.
- [9] Hydrocarbon processing, Nov. 1971, p.147.
- [10] Japan Quarterly, 5 ~ 6, October 1969.
- [11] Hyd.proc.and Pet.Ref.April 1963, p.157.
- [12] C.E.E.R.May 1972. Vol. 4 No. 5, p.p.47~60.
- [13] Nitrogen No.40, March/April 1966, p.14.
- [14] Chem & Eng.News, 28 June 1965.
- [15] E.C.N., Caprolactam Process Surbey, 2 May 1969.
- [16] B. A. S. F. F. P. 1,384,217; Jnventa A. G, BP947,112.

- [17] Institute Francais du Pe'trole F.P. 1,543,933.
- [18] Du pont U S P 2,634,269.
- [19] Du pont BP 936,371.
- [20] Hyd. Proc. Nov.1972, p.p.92~95.
- [21] Chem. Eng., 25 March 1968.
- [22] Chem.and proc.Eng., Nov.1967, p.96.

# 第十五章 芳香烃

## § 1 概述

芳香烃最初完全来源于煤焦油工业。随着有机工业的迅速发展, 芳烃的用途也逐渐扩大, 从原来的炸药、染料、医药、农药等方面扩大到三大合成材料、合成洗涤剂以及催化剂、增塑剂等新颖工业, 来自煤焦油的芳烃, 远不能满足实际的需要。以后发现, 在某些石油中含有一定量的芳烃, 特别是石油在催化重整的转化过程中, 所得油品中的芳烃含量可以高达30~60%, 而且得到的芳烃由于经过特殊的加工处理, 几乎不含有硫、氮、氧等有害成分, 质量远比煤焦油芳烃优良, 生产成本也比较低。因此, 许多工业发达的国家, 几乎毫无例外地都改用石油作为制取芳烃的主要原料, 煤焦油芳烃则产量视冶金工业所需的焦炭量来决定副产煤焦油的数量。此外, 在大型乙烯装置副产的裂解汽油中, 也含有相当数量的芳烃, 又为芳烃的生产开辟了一条新途径。

未经加工的原油, 即使是芳烃基或环烷烃基的石油, 芳烃的含量一般也只有5~10%, 而且所含芳烃的成分非常复杂, 从单环芳烃至多环芳烃数达一百余种, 直接从中提取所需的芳烃, 经济上既不合理, 技术上也有很多困难。还应该指出的是, 当前工业上大量需要的主要是苯、甲苯及二甲苯(通常称为B T X), 在未经加工处理的原油中, 这些组分的含量都很少, 因此在实际的生产中, 必须先通过化学转化的过程, 使一部分烷烃、环烷烃及高级芳烃转化成B T X, 然后进行分离。

从石油制取芳烃的化学转化主要有两种: 一是催化重整法; 二是裂解汽油加氢法。有关催化重整的原理, 已在第二章

中讨论过，本章只简述其生产工艺。裂解汽油是用液体烷烃为裂解原料制取乙烯时的副产物，这是一种富含芳烃的液态产物，它的沸程和所含烃类的碳原子数与汽油馏分相类似 ( $C_5 \sim C_{10}$ )，故称裂解汽油。例如，以石脑油为裂解原料制取乙烯时，能得到大约20% (重) 的液体产物，其中芳烃含量达40~80%；用煤柴油作裂解原料，裂解汽油的产率为24%，其中芳烃含量也达45%左右。

裂解汽油是一种组成复杂的烃类混合物，其中除含有大量的芳烃和烷烃外，还有烯烃、二烯烃、苯乙烯及少量含硫、氮、氧的有机化合物。不饱和烃类及杂质的存在，不仅影响芳烃的质量，而且不饱和烃的聚合反应也使芳烃的分离发生困难。因此从裂解汽油中提取芳烃时，必须进行预处理，以便先除去这些有害的杂质。裂解汽油的加氢就是一种很有效的预处理，使所含的烯烃及二烯烃氢化成烷烃，并使含硫、氮、氧等有机杂质的分子结构遭到破坏，以利于进一步分离，取得高纯度的芳烃。通过加氢处理后的裂解汽油，其本身也是一种高辛烷值的汽油，可用作其它汽油的掺合组分。现将上述两种方法的工艺过程分别叙述之。

## § 2 催化重整法制取芳烃

### 一、影响因素

催化重整过程的主要影响因素包括：原料油组成、催化剂、温度、压力、空速、氢油比及氢气分压等。

#### 1. 原料油组成

原料油中原始芳烃、环烷烃及烷烃的含量，对重整油的芳烃收率影响极大。环烷烃含量愈多，芳烃收率也愈高；同时根据催化重整的转化过程，要想得到较多 $C_6 \sim C_8$ 的芳烃，也必须从原料中切割含 $C_6 \sim C_8$ 的组成，即相应于沸程为60~140°C的馏分。沸点低于60°C的馏分，重整时主要生成低级烷烃，沸点



高于140°C的馏分，得到的产物是高级芳烃；至于190°C以上的馏分，则在重整过程中，易使催化剂很快结炭而失去活性。

## 2. 催化剂

石油重整的转变过程最初曾采用非贵金属作催化剂（载在氧化铝上的氧化钼），因这类催化剂非常容易结炭，需要经常进行再生，重整效果也不够理想，乃改用贵金属作催化剂，其中最常用的催化剂是载在氧化铝上的铂，所以这个过程有时也称铂重整。七十年代以来，在铂催化剂的基础上，又采用了铂-铼的双金属体系，效果有了明显的提高。这种双金属催化剂具有以下优点：反应压力较低；容许在较高温度下进行重整；催化剂使用寿命长；生产能力高〔1, 2〕。

## 3. 氢油比

在催化重整过程中，为了防止催化剂的结炭而失去活性，原料油须在一定压力的循环氢气流中进行反应，氢气流同时也起着热载体的作用。较高的氢分压能降低催化剂表面的结焦速度，延长操作周期，但另一方面，氢分压过高也会不利于脱氢、环构化等过程，从而降低重整油的收率。通常催化重整多在3~4个串联的反应器中进行，为了提高脱氢芳构化的转变，氢油两者的分子比可以这样来控制，即前两个反应器中的氢油比为2.5:1，后一个或两个为9:1〔8〕。在该情况下，既可减少积炭的生成，又能提高芳烃的收率。

## 4. 温度

重整过程中芳烃的形成主要依赖于环烷烃的脱氢作用，较高的温度有利于脱氢反应的发生，导致芳烃收率上升，氢气发生量增多，辛烷值也有所提高；但温度过高将使裂解程度加深，产物中轻组分增多，重整油得量减少。同时不适当地提高温度也会促使催化剂增加积炭速度而缩短使用寿命，加重了反应炉的负担。通常铂重整的典型温度为480~510°C，如果采用铂-铼双金属体系的催化剂，重整温度可以稍低。

## 5. 压力

压力对芳烃的产率有着显著的影响〔4〕。由于环烷烃脱氢生成芳烃时，体积增大，因此降低压力有利于脱氢反应的进行。但是低压下的操作常会促使烃类的碳化作用，增加催化剂表面上的积炭速度，缩短催化剂的使用寿命，所以降低压力也是应有一定限度的。常用的操作压力以前为30~35大气压，现在则大多在低得多的压力下进行，有时甚至低至10大气压以下。表15-1和表15-2分别列示了压力对各种C<sub>6</sub>饱和烃转变成苯的影响和现代固定床催化重整的典型芳烃产率。

表15-1 压力对各种C<sub>6</sub>饱和烃转变成苯的影响

饱和烃	氢分压，大气压	苯的平衡转化率
正己烷	40	3%
甲基环戊烷	40	40%
环己烷	40	84%
正己烷	10	86%
甲基环戊烷	10	95%
环己烷	10	99%

表15-2 固定床催化重整的芳烃产率〔5〕

原料油的沸点范围，°C	100~180°C	
原料油中的正烷烃含量，%(体)	36.3	
原料油中的环烷烃含量，%(体)	59.0	
原料油中的芳烃含量，%(体)	4.7	
反应炉的运转周期，月	6	
反应炉的出口压力，大气压	8	15
氢气产率，标准状态下每单位体积冷原料油产生的体积数	320	297
芳烃的重量百分比产率，%		
C <sub>6</sub>	1.8	1.5
C <sub>7</sub>	18.5	17.6
C <sub>8</sub>	28.4	27.1
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	21.4	20.8
芳烃总量	70.0	67.0

## 6. 空间速度

空间速度（简称空速）乃指每小时通过单位体积（或重

量) 催化剂的原料油体积(或重量)。提高空速可提高反应设备的处理能力, 但它受到催化剂活性和反应条件的限制。在生产芳烃的反应中, 通常采用较高的空速、中等的温度及较低的压力, 典型铂重整的操作条件为: 重量空速,  $2 \sim 5 \text{ 小时}^{-1}$ , 反应气入口温度,  $480 \sim 510^{\circ}\text{C}$ ; 反应压力,  $15 \sim 24$  大气压。

## 二、 工艺流程

原料油在催化重整以前, 须经预加氢处理, 除去含硫、氮、砷、铅等易使铂催化剂中毒的化合物。预加氢反应在  $340 \sim 370^{\circ}\text{C}$ 、 $18 \sim 24$  大气压氢油分子比为  $0.5 : 1$  和体积空速为  $4 \sim 8 \text{ 小时}^{-1}$  的条件下进行, 用载在氧化铝上的钨酸钴(含氧化钨 15%, 氧化钴 3%) 作催化剂。重整设备由三个串联的反应器组成, 由于催化重整主要是吸热反应, 故在重整过程中, 须在每个反应器之前设置加热炉, 以保持所需的温度。催化重整反应在  $480 \sim 510^{\circ}\text{C}$ 、 $18 \sim 24$  大气压、氢油分子比为  $2.5 \sim 9 : 1$  及重量空速为  $2 \sim 5 \text{ 小时}^{-1}$  的条件下进行。重整后的油品中尚含有少量烯烃, 应再经后加氢处理将其除去。后加氢反应在  $340 \sim 370^{\circ}\text{C}$ 、 $20 \sim 30$  大气压条件下进行, 也用钨酸钴作催化剂、整个铂重整的工艺流程如图 15-1 所示。

沸程为  $60 \sim 145^{\circ}\text{C}$  的原料油与循环氢在泵出口处混合后, 经换热器送到预加氢加热炉, 将此气液混合物加热到  $340^{\circ}\text{C}$ , 然后进入预加氢反应器。反应器内装有钨酸钴催化剂, 混合物自上而下通过反应器进行脱硫、脱氮等反应, 并将原料油中砷、铅等易使铂催化剂中毒的物质借吸附法除去。从预加氢反应器底部出来的反应物, 经与原料油换热后, 先送至脱气塔, 脱去预加氢生成的硫化氢、氮及水等, 再进入汽提塔进行汽提。从塔顶出来的汽提物经冷凝器入分离器。在此分出含氢气体, 液相油送回汽提塔作回流。预处理后的重整原料油与氢压缩机来的循环氢混合, 并经换热器换热后, 送入第一重整加热炉, 在此加热到  $470 \sim 480^{\circ}\text{C}$  进第一反应器, 大部分环烷烃的芳构化过

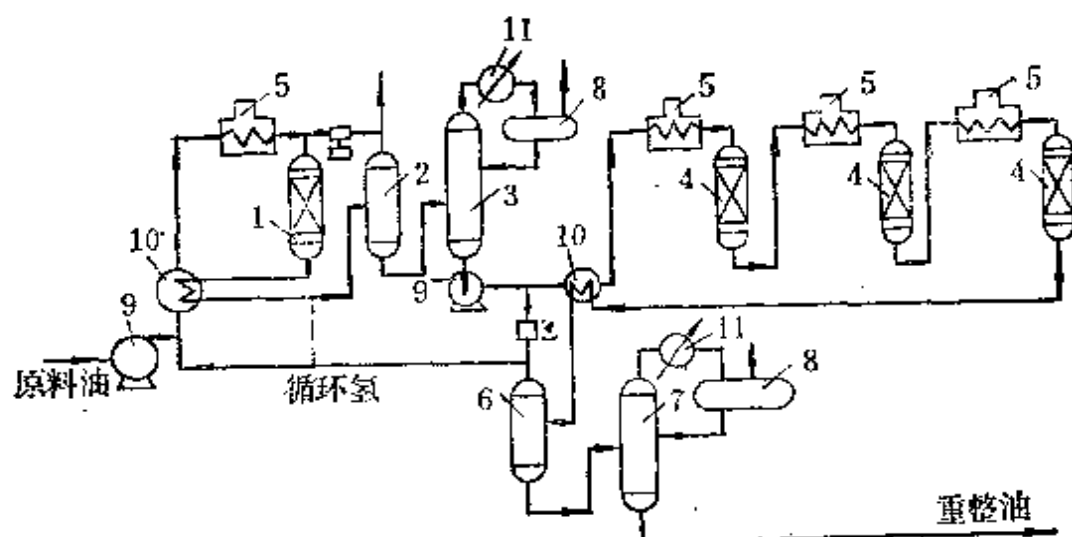


图15-1 铂重整工艺流程示意图

1—预加氢反应器；2—脱气塔；3—汽提塔；4—铂重整反应器；5—加热炉；6—后加氢反应器；7—稳定塔；8—汽液分离器；9—泵；10—换热器；11—冷凝器

程在此反应器中进行。为了使转化更臻完善，可将第一反应器出来的重整油，再经第二加热炉及反应器和第三加热炉及反应器，使芳构化继续进行。反应条件为：温度，第一反应器 $470^{\circ}\text{C}$ 第二和第三可以稍高，最后一个反应器的温度为 $510^{\circ}\text{C}$ ；氢油分子比，前两个反应器为 $2.5:1$ ，最后一个为 $9:1$ ；压力 $15\sim 22$ 大气压。

从反应器出来的重整油经换热后，进入后加氢反应器，在这里除去油中的少量烯烃。反应条件为：温度 $340\sim 370^{\circ}\text{C}$ ；压力， $15\sim 20$ 大气压；用钨酸钴作催化剂。从后加氢反应器顶部出来的含氢气体，经压缩后循环使用，底部的液态产物依靠自身压力流入稳定塔，在此脱除 $\text{C}_6$ 以下的组分，釜液送往芳烃分离工段进一步加工。

### § 3 从裂解汽油中获取芳烃

在热解液态烃制取乙烯时，常可得到相当数量富含芳烃的

裂解汽油，其收率和组成随裂解原料及裂解条件的差别而有所不同〔6〕。表15-3列出了几种典型的例子。

表15-3 热解液态烃制取乙烯时副产裂解汽油的收率及其组成

液 态 烃 类 别	石脑油在管式炉中的热解	煤柴油在管式炉中的热解
裂解汽油的收率，%(重)	19.6	23.8
裂解汽油的组成，%(重)		
苯	34.0	14.6
甲 苯	15.0	10.0
二甲苯	7.5	5.5
乙 苯	0.8	0.9
苯乙烯	3.7	2.5
C <sub>9</sub> 及C <sub>10</sub> +芳烃	12.0	21.0
C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub> 非芳烃(包括 烷烃、单烯烃、二烯烃等)	27.0	45.4
含硫量	0.02	0.02

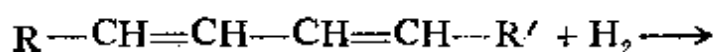
裂解汽油中常含有不少的二烯烃、烯烃、苯乙烯以及少量含硫、氮、氧的有机物。二烯烃和烯烃非常容易形成胶状物质，造成下流设备的污染，同时在以后的萃取分离中，也增加了萃取溶剂的损失，硫化化合物的存在很难从芳烃中除去，从而影响了芳烃的质量；氧、氮等有机物杂质，也具有同样的影响。因此，从裂解汽油中提取芳烃以前，必须进行预处理，以除去这些不饱和烃类和有机杂质。

裂解汽油的预处理方法通常是使其进行加氢反应，即将所含的烯烃和二烯烃转变成饱和烷烃，并使硫、氧、氮等有机杂质发生加氢分解，形成H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>等易于分离的物质而将其除去。

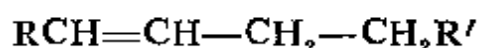
### (一) 裂解汽油的加氢化学反应

当裂解汽油与氢在一定条件下通过反应器催化剂层时，将发生下述反应：

#### 1. 不饱和烃的加氢



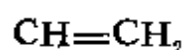
二烯烃



单烯烃



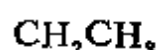
单烯烃



苯乙烯

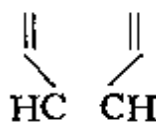


饱和烃

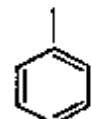


乙苯

## 2. 硫、氧、氮有机化合物的加氢分解



噻吩



苯酚



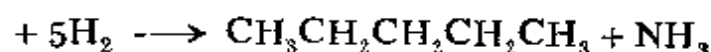
正丁烷



苯



N



正戊烷

在进行上述主反应的同时，也发生不饱和烃的聚合和芳烃环的加氢等副反应；当反应条件掌握不好时，还可能产生烃类的裂解和结焦反应。应该指出的是加氢过程是放热反应，一个双键被饱和时，约放热30千卡，因此必须严格控制反应温度，以防止热裂解及聚合反应的发生。

## (二) 裂解汽油加氢工艺

裂解汽油中的二烯烃极易聚合，加氢反应又是一个放热反

应，若热量控制不好，很容易使二烯烃发生聚合，并在催化剂表面上结炭。各种裂解汽油的加氢工艺，都是围绕着解决这个主要矛盾来实现的，这些措施是：

(1) 采取两段加氢法，第一段选用高活性催化剂，在低温液相下，先使二烯烃加氢，再在第二段升高温度将单烯烃饱和并使杂质破坏。

(2) 采用高压中温，使原料保持液态进入催化层。

(3) 使一部分加氢产品进行循环，降低原料油中的二烯烃浓度，并严格控制反应温度。

(4) 催化剂床装有冷却装置，保持较低温度。

两段加氢法的工艺流程如图 15-2 所示。

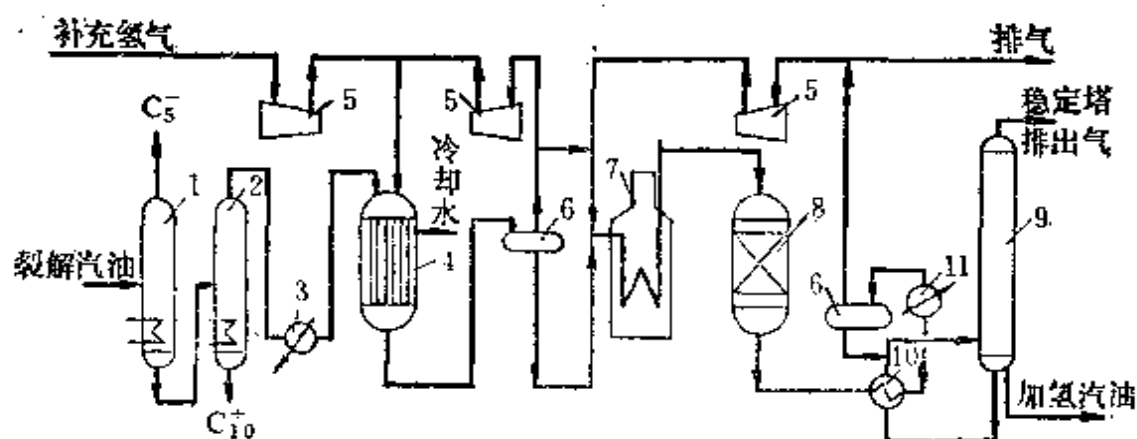


图15-2 裂解汽油二段加氢工艺流程示意图

1—脱 $C_5$ 塔；2—脱 $C_{10}$ 塔；3—预热器；4—一段加氢反应器；5—氢气压缩机；6—气液分离器；7—加热炉；8—二段加氢反应器；9—稳定塔；10—换热器；11—冷凝器

裂解汽油首先进行预分馏，依次除去 $C_5^-$ 及 $C_{10}^+$ 馏分后，经预热器进第一段加氢反应器，同时通入加压氢气，在 $70\sim 120^\circ\text{C}$ 及 $40\sim 60$ 大气压的条件下，借钨催化剂的作用使二烯烃发生氢化反应。在该条件下，可使二烯烃完全转变成单烯烃，并使聚合反应抑制在预定限度内。反应放出的热量由冷却水带走。加氢后的物料在气液分离器中分出氢气，由压缩机送回一段反应器循环使用，并抽出其中一部分用于第二段加氢。液体

物料与氢气混合后经加热炉汽化，并加热到 $280\sim 340^{\circ}\text{C}$ 的反应温度进入二段加氢反应器。加氢产物在换热器中回收部分热量后，经冷凝器进气液分离器，分出的含氢气体一部分排空，其余经氢气压缩机压缩后循环回到加热炉。加氢后的汽油进稳定塔，除去 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等杂质后，送去进行芳烃抽提。

第一段加氢主要是使二烯烃选择加氢成为单烯烃，反应在原料呈液相状态和较低温度下进行。选用高活性的贵金属作催化剂（载在氧化铝上的钯）。加氢设备为列管式反应器，管内填充催化剂，管间用软水循环冷却。

第二段加氢是使单烯烃进一步饱和成烷烃，并使含硫、氧、氮等的有机杂质破坏分解。此段的加氢反应是在高得多的温度和气相中进行的，可用钨酸钴作催化剂。反应器为绝热式固定床。

经过每段加氢后，所得产品要求达到下列的指标：

一段加氢后，二烯烃的含量以二烯值表示（100克油所能吸收的顺丁烯二酸酐量，再换算成溴的克数）应小于1。二段加氢后，溴值（100克油所能吸收溴的克数） $< 1$ ，含硫量 $< 2\text{ ppm}$ 。

### （三）工艺条件讨论

#### 1. 反应温度

加氢是放热过程，降低温度有利于加氢反应。二烯烃加氢成单烯烃的转化，在中等温度下就能顺利进行，而单烯的进一步饱和以及硫、氧、氮等有机物的加氢分解，则一般要在 $260^{\circ}\text{C}$ 以上才开始反应， $320^{\circ}\text{C}$ 时加快，超过 $420^{\circ}\text{C}$ ，催化剂表面的积炭现象显著增加，活性迅速下降。因此在第一段反应中采用了高活性的贵金属钯作催化剂，控制温度在 $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ 内（有些文献报导甚至在 $35\sim 75^{\circ}\text{C}$ 更低的温度进行加氢<sup>[7]</sup>）。二段反应用钨酸钴作催化剂，加氢温度 $280\sim 380^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2. 反应压力



加氢反应的压力主要是氢分压。增加压力对反应是有利的，因为大量氢的存在，不但可使平衡向着加氢的方向移动，使反应进行得更为完全，同时还可以抑制脱氢及裂解等副反应的发生，减少焦炭生成，降低催化剂表面上的积炭速度。高的氢分压也加快了加氢反应的速率，虽然单位时间内放出的热量有所增加，但因氢具有良好的导热性，部分反应热随着过剩氢气的流出而带走，在一定程度内控制了反应温度的升高；不过另一方面也要考虑到，过高的氢分压将会促使芳烃的加氢破坏。因此加氢过程中所需的氢分压应该根据原料的组成、催化剂的活性、最终产品的质量要求等因素加以确定。典型的反应条件是：一段加氢的压力为40~60大气压，氢分压48大气压左右；二段加氢压力40~50大气压，氢分压为36大气压左右。

### 3. 液体空间速度

液体空速的大小意味着单位时间内单位体积催化剂处理原料油量的多少，也就是催化剂承担负荷的大小，所以空速对设备生产能力与催化剂使用寿命密切相关；空速又是影响产品质量和产率的重要因素。在一定的温度、压力和催化剂的作用下，较大的空速表示物料与催化剂的接触时间短，加氢反应可能进行得不完全；但是空速过小，接触时间过长，将使副反应加剧，同时也降低了反应设备的处理能力，在经济上也是不合理的。最佳的空速应根据操作条件及催化剂活性而定。通常，一段加氢的液体空速为5~8小时<sup>-1</sup>，二段加氢的液体空速为2~3小时<sup>-1</sup>。

### 4. 氢油比

在加氢过程中，氢油比大表示氢气用量增多，能使反应进行得比较完全，较有效地防止积炭的生成，但循环量却相应地增加了。在两段加氢反应中，第二段反应温度高，需要大量过剩氢气作热载体移走反应热，催化剂活性也较低，因此氢油比应比第一段大些。

## § 4 芳烃的转化

在所有的各种芳烃中，苯是最重要的化工原料之一，在有机合成工业中，需要量极大，时感供不应求；其次是对二甲苯，随着涤纶纤维的迅速发展，用量也日益增加。但是另一方面，与它们同时生成的甲苯、间二甲苯及 $C_8$ 芳烃等，则目前还不能获得充分的利用而有所过剩。为了解决这个矛盾，曾发展了将甲苯脱烷基转化成苯的方法来满足化工生产对苯的需求。近年来又研究成一种由甲苯及 $C_8$ 芳烃通过歧化反应转化成苯及二甲苯的工业技术，既增加了苯的产量，又满足了纤维工业中对二甲苯的供应。此外使 $C_8$ 混合芳烃进行异构化，设法将其它的 $C_8$ 芳烃转化为对二甲苯，在工业上也有重要的意义。

### 一、甲苯及其它烷基苯的脱烷基反应

在 $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ 、 $35\sim 70$ 大气压及氢的存在下，所有烷基苯都能发生脱烷基作用而生成苯，其产率随氢油比的加大而增高；当氢油比为 $3\sim 5$ 时，产率可达 $90\sim 95\%$ 。得到的产物（苯、甲烷、乙烷、氢等）冷却至常温，不凝气体（主要是氢）放出一部分用作燃料气以保持氢气的纯度，其余部分循环使用。冷凝液经脱气稳定后，再用白土处理除去焦油，然后进行蒸馏，并从顶部获得产品苯，塔底釜液循环回到反应器。

为了使这个反应得到经济有效的利用，被处理的原料应有如下的限制：

（1）原料液进行脱烷基以前，须经拨顶处理（即脱除轻馏分），尽可能除去二硫化碳和环戊二烯等杂质。这些化合物都是氢气的消耗者，而得到的却是无用的产物。

（2）原料中苯乙烯和茚的含量不能超过 $2.5\%$ 。这些化合物都很容易发生聚合作用，导致管路和设备通道的堵塞，使反应无法继续进行。

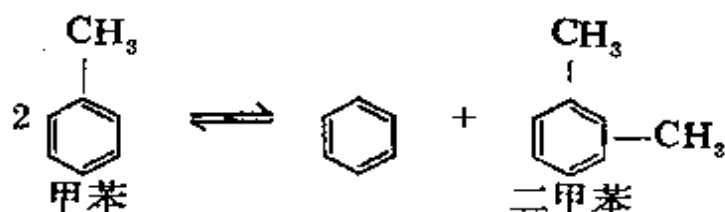
(3) 原料中非芳烃的含量不应超过5%，否则将使以后的分离过程增加困难。

当需要提供大量的苯时，常用这个方法来处理催化重整及乙烯裂解中得到的BTX（苯、甲苯、二甲苯混合液），使其中的甲苯和二甲苯在上述的反应条件下发生脱烷基化作用而转化成苯。处理后BTX中的苯含量高达98%。

## 二、 甲苯的歧化反应

### 1. 反应原理

甲苯在催化剂的作用下，能使一个甲苯分子中的甲基转移到另一个甲苯分子上而生成一个苯分子和一个二甲苯分子。反应式如下：



这个反应称歧化反应，在芳烃的转化过程中，起着十分重要的作用。上述反应中生成的二甲苯是对、间、邻三种异构体的平衡混合物，三者的分子比约为1：2：1。

该转化过程的操作条件比通常的烷基化反应缓和得多，设备投资和操作费用也不高，氢的消耗量极低，产品中的非芳烃含量很少，而且还可以借助在甲苯中添加一定量的C<sub>9</sub>类芳烃如三甲苯等来调节苯与二甲苯的分子比〔8〕。它们之间的关系如表15-4所示。

甲苯歧化反应是一个微弱的吸热反应，它的热效应只有0.2千卡/克分子甲苯(530℃)；由于热效应很小，因此平衡常数K<sub>p</sub>对温度关系不大，在130~730℃的温度内，平衡转化率都是35~50%（见表15-5）。三甲苯转化成二甲苯的平衡常数也有类似的情况。

甲苯歧化反应在催化剂存在下进行，可用的催化剂有下面

表15-4 改变原料比对产品组成的影响

原料组成, %(体)			
甲 苯	100	66.67	50
三甲苯	0	33.33	50
产品组成, %(体)			
轻质非芳烃	3.85	5.17	3.87
苯	37	12.5	8.63
二甲苯	55	83.5	87.25
三甲苯及其它重质芳烃	5	—	—

表15-5 不同温度下甲苯歧化反应的平衡常数和平衡转化率

反应温度 °C	邻二甲苯		间二甲苯		对二甲苯	
	平衡常数	平衡转化	平衡常数	平衡转化	平衡常数	平衡转化
	$K_p$	率, %	$K_p$	率, %	$K_p$	率, %
130	$7.08 \times 10^{-2}$	34.6	$2.09 \times 10^{-1}$	47.7	$8.91 \times 10^{-2}$	37.4
330	$9.77 \times 10^{-2}$	38.4	$2.19 \times 10^{-1}$	48.3	$9.77 \times 10^{-2}$	38.4
530	$1.15 \times 10^{-1}$	40.4	$2.29 \times 10^{-1}$	49.0	$1.01 \times 10^{-1}$	38.9
730	$1.23 \times 10^{-1}$	41.1	$2.24 \times 10^{-1}$	48.6	$1.01 \times 10^{-1}$	38.9

几类:

一类是采用价廉的非贵金属系氧化物  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  作催化剂[8]。这类催化剂的稳定性好, 反应时氢的消耗量很少, 而且既可单独进行歧化, 又可使歧化和加氢脱烷基反应同时进行, 借以提高苯的产率。但是催化剂表面容易结炭, 需要经常再生。再生方法是采用控制燃烧法, 即在氮气流中逐渐通入空气, 在控制温度下缓慢进行燃烧, 直至催化剂表面上的结炭烧尽为止。如果使用者对再生过程具有很高的技术水平, 催化剂的使用寿命可达4年以上。本法的特点是: 常压、中温, 能随意改变产品组成, 反应中几乎不生成乙苯, 芳烃总收率达95~97%。

另一类是采用贵金属或稀土金属基催化剂[9, 10]。这类催化剂的选择性能特别好, 芳烃总收率可达97%以上, 而且不必经常再生, 但需要较高的氢气循环比(5~12克分子 $\text{H}_2$ /克分子新鲜原料), 氢的消耗量也较多。

第三类是分子筛系（合成沸石）催化剂〔11,12〕。用于甲苯歧化的分子筛主要有X型、Y型与M型，活性都很高，其中M型的丝光沸石具有更高的活性，它的组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$ ，具有平行排列的椭圆形孔径结构，用氢离子置换后，活性能明显提高，转化率接近平衡值，产物组成也大致是平衡时的组成。例如，一种以脱碱丝光沸石与三氟化铝的混合物，再添加银、铜、镍等金属所组成的催化剂，在反应温度 $450 \sim 510^\circ\text{C}$ 时，甲苯的转化率可达 $45 \sim 47\%$ 。又如一种低温沸石催化剂其活性较大，可在较低温度的液相中进行歧化，故称低温歧化法。反应最初的温度为 $260^\circ\text{C}$ ，当催化剂降低活性时，逐渐升温至 $315^\circ\text{C}$ ，催化剂不易积炭，不需经常再生，反应过程中也不需要加氢，而且基本上没有乙苯生成，芳烃总收率可高达99%。

## 2. 生产工艺条件

(1) 反应温度升高，反应速度加快，但同时也促进苯环分解等副反应的发生，导致杂质生成量增多。此外，反应温度也受到催化剂本身性能的限制，每种催化剂各有其最宜的温度，一般控制在 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 内，而且应随着催化剂活性的变化而改变。反应开始阶段，催化剂活性较高，反应温度可稍低，随着催化剂活性的下降，温度也应该适当提高，催化剂失去活性后须进行再生。

(2) 压力对反应的影响并不明显，提高压力主要是使氢分压增大，可抑制催化剂表面积炭，从而延长催化剂的使用时间。反应压力一般控制在30公斤/厘米<sup>2</sup>左右。

(3) 氢油比，甲苯歧化反应本身并不需要氢气，但氢的存在能减少催化剂表面积炭，同时氢也起热载体的作用。不过如果氢气用量过大，会减慢反应速度，并使氢的循环量增加。通常，循环氢气的量与原料液的克分子比大致为10左右，氢气浓度应大于80%。

三甲苯浓度的影响：甲苯原料中投入三甲苯能提高二甲苯

的生成量。实践证明， $C_9$ 芳烃中只有三甲苯是生成二甲苯的有效成分，其它如乙基甲苯、丙苯等 $C_9$ 芳烃，不但会发生加氢脱烷基反应，增加氢气消耗，而且还会提高乙苯生成量，所以应该尽可能选用三甲苯浓度高的 $C_9$ 芳烃作添加剂。从前面的15-4表中还可以看出，当原料中三甲苯浓度为50%时，二甲苯的生成量为最大，所得混合二甲苯中三种异构体的分子比为：对：间：邻为1：2：1。

### 3. 工艺流程

甲苯歧化的工艺流程如图15-3所示。

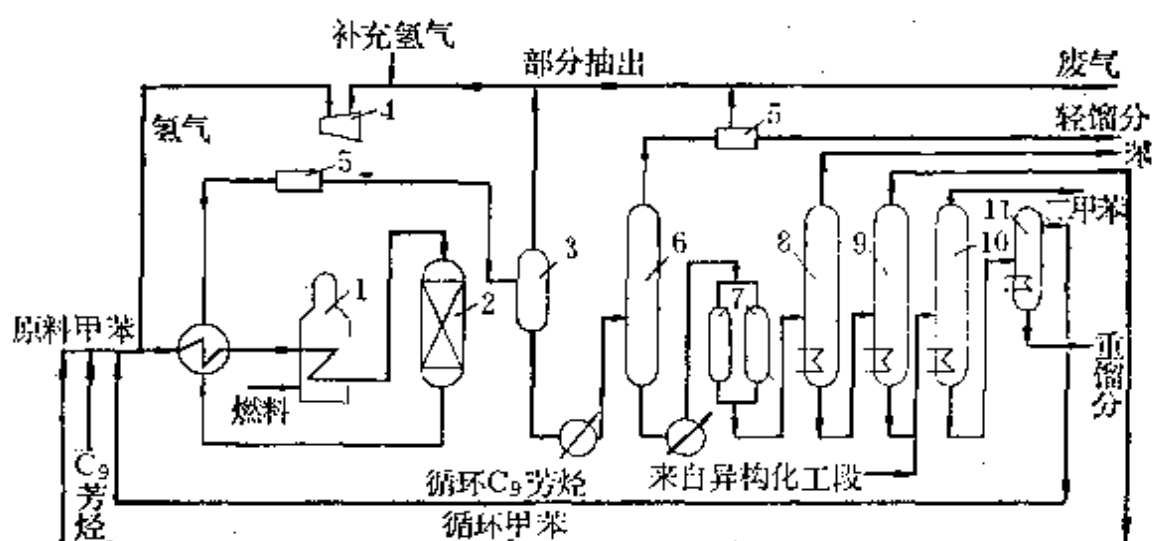


图15-3 甲苯歧化工艺流程示意

- 1—加热炉；2—反应器；3—分离器；4—氢气压缩机；5—冷凝器；  
6—稳定塔；7—白土塔；8—苯塔；9—甲苯；10—二甲苯塔；11— $C_9$ 芳烃塔

原料甲苯和 $C_9$ 芳烃、循环甲苯和 $C_9$ 芳烃与氢气混合，经过换热器预热后，在加热炉中热至反应温度进入反应器。由于反应的热效应很小，反应器采用绝热式固定床。原料气在反应器中进行歧化反应，出来的反应气体经与新鲜进料换热及在冷凝器中冷凝后，进入气液分离器，分出的氢送到压缩机压缩，重新回到反应系统中。为了保持氢气的纯度，可将部分循环氢排到燃烧网，同时补充新鲜氢气。从气液分离器底部出来的液体，

经稳定塔除去所溶解的低沸物，再经换热后自上而下送入白土处理塔，以除去少量烯烃，然后进入苯塔，自塔顶得到含量95%以上的粗苯。苯塔釜液进甲苯塔，塔顶得到未反应的甲苯，循环使用。甲苯塔釜液送至二甲苯塔，塔顶得到混合二甲苯送去进一步分离。二甲苯塔釜液进C<sub>9</sub>芳烃塔，塔顶得C<sub>9</sub>芳烃循环使用，塔底残液为C<sub>10</sub>以上的重馏分，用作燃料。

### 三、C<sub>8</sub>混合芳烃的异构化

#### 1. 反应原理

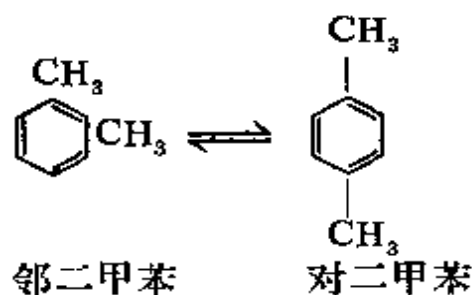
无论是从甲苯歧化、催化重整、加氢裂解汽油或其它来源得到的C<sub>8</sub>芳烃，都是三种二甲苯异构体（对位、间位、邻位二甲苯）和乙苯的混合物，而且在三种混合二甲苯中，以间二甲苯的含量为最多，常是对位和邻位二甲苯两者的总和，如下表所示：

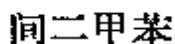
表15-6 不同来源C<sub>8</sub>混合芳烃的组成，%

项 目	甲苯歧化	裂解汽油	催化重整	煤炼焦副产
对二甲苯	26	10	18	15~17
间二甲苯	50	25	39	42~44
邻二甲苯	24	12	22	14~20
乙 苯	很少	53	21	15~23

从表15-6 可以看到，各种来源的对二甲苯含量都不多，而对二甲苯是聚酯纤维生产中所必需的。为了增加对二甲苯的产量，设法将其它的C<sub>8</sub>芳烃异构化成对二甲苯，这在有机合成中具有十分重要的意义。

混合二甲苯在催化剂的作用下可发生下列反应：





对二甲苯



問答

同位

## 邻位

是对



大量环烷烃，降低芳烃产率。

**非贵金属催化剂：**这种催化剂不能进行乙苯异构化，但在氢气存在下，催化剂对乙苯不敏感，不会发生不希望的副反应。该类催化剂由一种或几种非贵金属所组成，它的优点是投资和操作费用低，催化作用不受杂质及原料组成的影响。反应在15~35大气压及370~455℃的条件下进行，具有较高的转化率，芳烃收率也高。

**粘土基催化剂：**这是一类氧化硅-氧化铝型催化剂，不但具有异构化能力，还能促使发生深度裂解及歧化反应，即在转化过程中除了使二甲苯异构化外，还发生歧化并促使乙苯分解为苯及乙烯的反应。防止的办法是采用抑制剂或将氧化硅-氧化铝进行蒸汽预处理，借以提高其异构化的活性。通常，反应在常压及500℃左右的温度下进行，反应过程中乙苯异构化的可能性很小，而只会发生歧化或裂解等副反应，因此原料中不能含有大量乙苯。此外，催化剂的结炭现象比较严重，需要经常再生。

**卤化物催化剂：**这是采用三氟化硼-氟化氢作催化剂。它们易与二甲苯形成络合物，在低温下即可促使二甲苯发生异构化反应，但不能使乙苯异构化生成二甲苯。反应在100℃左右的液相中进行，由于反应温度低，副反应较少，因此产物的收率较高，同时也相应降低了水、电、汽的消耗。此外三氟化硼既是异构化反应的催化剂，又是一种络合分离剂，异构化产物与三氟化硼一起送入分离系统，利用间二甲苯易与三氟化硼形成络合物的特性，首先把它分离出去，然后再进一步获得高纯度的对二甲苯。

### 3. 工艺条件

(1) 温度与压力，仅从异构化反应的平衡数据分析，反应温度低一些，有利于对位产物的生成。但如果采用贵金属催化剂，它既有异构化作用，又有加氢、脱氢的作用，当反应温度较低时，加氢作用显著，异构化、脱氢的反应活性则较差，产

物中环烷烃增多。因此温度的选定，关键在于催化剂。

反应压力对二甲苯的异构化作用无明显影响。但对于乙苯的转化反应，则与温度及压力等因素有关。通常压力增高，温度降低，能促使乙苯向乙基环己烷的方向进行，但却阻碍了乙基环己烷进一步向二甲基环己烷及二甲苯的转化。压力低、温度高则情况相反。在实际操作中，反应温度及压力一般控制在 $390\sim 440^{\circ}\text{C}$ 及 $12\sim 21$ 大气压内，并先从最低值开始，随着反应的进行，催化剂活性逐步下降，于是交替升高反应温度或提高反应压力，以维持原有的反应速度。判断催化剂活性的依据是产物中对二甲苯的浓度。当对二甲苯浓度低于预定指标时（一般规定为22%），表明催化剂活性已下降，必须适当地提高反应温度或压力；当反应温度已提高到规定范围的上限时，催化剂就需要再生。

（2）原料组成，有些催化剂要求异构化原料中不能含有水分，在原料液进入反应系统之前，必须经汽提塔脱水到规定的限度（ $<10\text{ppm}$ ）而后使用。

（3）氢气用量，氢气的主要职能是防止催化剂的积炭，并起稀释作用。由于在副反应中要消耗一些氢气，故需不断地补充新鲜氢气，保证有一定浓度（ $>80\%$ ）的循环氢，并使氢气与进料液保持6：1的分子比。

#### 4. 工艺流程

二甲苯异构化的工艺流程如图15-4所示。

将已除去大部分对二甲苯的混合二甲苯，首先进汽提塔，脱去其中所含的水分。脱水达到规定限度的料液从汽提塔底部出来，与循环氢气混合，经换热器与反应产物热交换之后，在加热炉中加热到反应温度，然后进入异构化反应器。异构化反应器为绝热式固定床，反应生成物经换热器换热及冷凝器冷凝后，送至气液分离塔，气体组成主要是氢，一部分排出系统外作燃料气，其余部分经压缩机压缩至反应压力后，与补充新鲜氢气一起供给反应系统。从分离塔底部出来的液体进入稳定

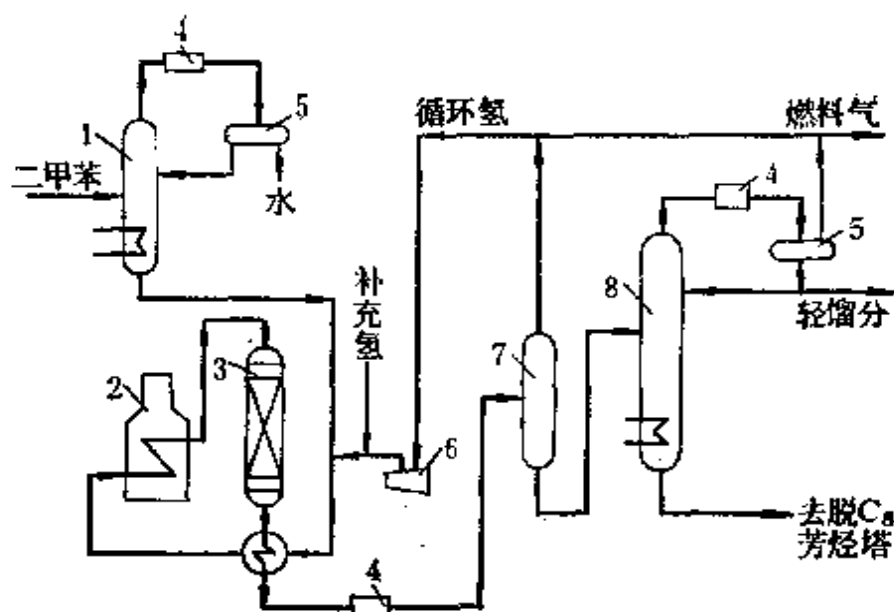


图15-4 二甲苯异构化工艺流程示意

1—汽提塔；2—加热炉；3—反应器；4—冷凝器；5—分离器；6—氢气压缩机；7—分离塔；8—稳定塔

塔，除去溶解的气体及低沸物（主要是苯和甲苯）。气体及低沸物经冷凝后送入分离器，未凝气体作燃料气，冷凝轻馏分一部分返回稳定塔作回流，其余送至贮槽进一步回收利用。稳定塔釜液进脱 $C_8$ 芳烃塔及脱 $C_9$ 芳烃塔，借精馏法除去 $C_8$ 以上的芳烃，得到的混合二甲苯再送去进一步分离。

## § 5 液-液萃取分离芳烃的方法

无论是从催化重整得到的重整油，或是从乙烯生产中副产的裂解汽油，都是芳烃与非芳烃的混合物，其中除含芳烃外，还含有一定数量的烷烃、环烷烃及烯烃等，组成相当复杂。由于碳数相同的芳烃与非芳烃的沸点非常接近，有时还会形成共沸物，用一般的蒸馏方法是不可能把它们分开的。为了满足有机合成工业中对单一芳烃的纯度要求，在已知的分离方法中，液-液溶剂萃取法（也称溶剂抽提法）是最重要的。

## 一、芳烃的萃取(抽提)工艺

液-液萃取是分离液体混合物的一种单元操作，它的实质是使用某种选定的溶剂（又称萃取剂）去处理液体混合物，利用混合物中各组分在该溶剂中溶解度的不同，使其中的一个组分例如某一芳烃优先被萃取出来，以达到了初步分离的目的。经过这样几次的处理，使溶剂中最终只含所期望的单一芳烃，再根据芳烃与溶剂的沸点差，借蒸馏法把芳烃分离出来，以获得所需要的产品。

用上述萃取操作从烃类混合物中分离出芳烃的过程称芳烃萃取或芳烃抽提。溶解于溶剂中的物质叫溶质或抽提物（芳烃），溶有抽提物的溶液叫抽提液（芳烃+溶剂），而抽提出芳烃后的残液则叫提余液（非芳烃+少量溶剂）。

抽提过程在抽提塔中进行，其流程示意如图 15-5 所示。

溶剂自抽提塔顶部注入向下流动，原料液由塔下部进入，由于比重较小而向上移动，与溶剂逆向接触。原料中的芳烃溶解于溶剂中，抽余液从塔顶放出，塔底的抽提液送入蒸馏塔进行分离，芳烃自塔顶馏出，塔底溶剂返回抽提塔循环使用。

为使抽提过程有效地进行，可采取以下的改进措施：

（1）芳烃的抽取是通过两液相的界面进入溶剂中的，增加接触界面对抽提过程有利。为此，可使原料液以液滴状态分散到溶剂中去，以增大两者的接触面。

（2）尽可能加大原料液与抽提液间的相对流动速度，例如采用转盘塔的抽提设备，以强化传质过程。

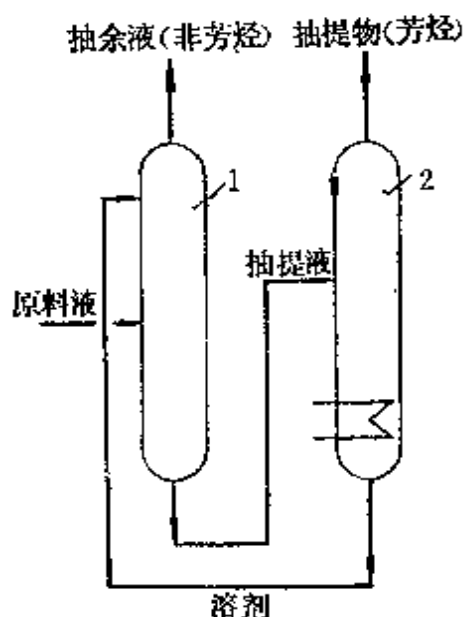


图15-5 抽提过程示意

1—抽提塔；2—蒸馏塔

(3)适当地提高抽提过程的温度,借以增加溶剂的溶解能力,但提高温度会使溶剂的选择性变坏,因此应有一定的限制。

(4)选用选择性能优良的溶剂,而且毒性低,腐蚀性小,使操作安全,减少设备的损坏。

(5)溶剂与芳烃的沸点差要大,两者不会生成共沸物,以利于下一步的分离。

## 二、溶剂萃取的基本原理

溶剂萃取的基本原理是以不互溶双液系的分配定律为基础的。该定律表明,在定温、定压下,当一种物质溶解在两种互不相溶的液体里,达到平衡后,该物质在两相中的浓度比等于常数。即:

$$C_1/C_2 = K$$

式中  $C_1$ ——溶质在第一种液相中的浓度, %(重);

$C_2$ ——溶质在第二种液相中的浓度, %(重);

$K$ ——只与温度有关的常数。

如果溶质是混合物,这个定律对于每一种组分仍是适用的。

将上述定律应用于萃取过程中,可以计算出萃取的效率问题。设令

$W_0$ 为萃取前原料液中的溶质重;

$W_1$ 为经一次萃取后原料液中的剩余溶质重;

$W_n$ 为经几次萃取后原料液中的剩余溶质重;

$V_F$ 为原料液中非溶质部分的体积数;

$V_s$ 为每次萃取所用纯溶剂的体积数。

经过一次萃取操作后,两液相间的浓度关系为:

$$\frac{W_1/V_F}{(W_0 - W_1)/V_s} = K \quad (1)$$

$$\text{求解 } W_1 \text{ 得: } W_1 = W_0 \left( \frac{KV_F}{KV_F + V_s} \right) \quad (2)$$

同样用等体积的溶剂进行  $n$  次萃取后，原料液中所剩的溶质重应为：

$$W_n = W_0 \left( \frac{KV_F}{KV_F + V_s} \right)^n \quad (3)$$

被抽出的量为：

$$\begin{aligned} W_0 - W_n &= W_0 - W_0 \left( \frac{KV_F}{KV_F + V_s} \right)^n \\ &= W_0 \left[ 1 - \left( \frac{KV_F}{KV_F + V_s} \right)^n \right] \end{aligned} \quad (4)$$

因此，如果  $K$  值已经知道，从 (4) 式就可以算出当每次用  $V_s$  体积的溶剂萃取时，需经多少次才能把原料液中的溶质由  $W_0$  减至  $W_n$ ，即求出式中的  $n$  值。

从上式还可以看到，理论上只有当  $n$  等于无穷大，即经过无穷次的萃取后才能使  $W_n$  接近于  $W_0$ 。但实践证明，经过几次的萃取，就能基本上除尽原料液中含有的溶质，而且对于一定体积的溶剂来说，将溶剂分成相等的若干分进行逐次的萃取，要比用全部溶剂一次萃取的效果好得多。

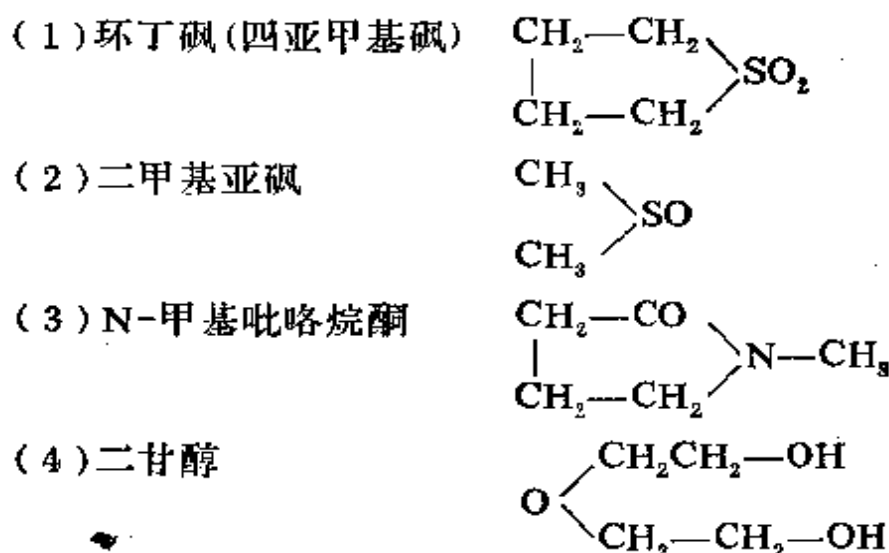
### 三、用于芳烃萃取的溶剂

溶剂性能的好坏对于萃取速度、芳烃收率及纯度都有很大影响。一种优良的溶剂，应具有的条件：(i) 溶剂的选择性能好。(ii) 对芳烃有较大的溶解能力。(iii) 与原料油的重度差要大，以利于两相的分离。(iv) 表面张力大，不易乳化，不易发泡。(v) 蒸发潜热和比热小，以降低回收时的热量消耗。(vi) 蒸汽压小，沸点高，不与芳烃形成共沸物。(vii) 凝固点低，不易燃烧，便于操作、保管和输送。(viii) 毒性低，腐蚀性小，耐热、耐化学作用，不易分解和变质。(ix) 价廉，来源丰富。

实际上不能期望溶剂的性能完全具备上述的条件，但在选用溶剂时应尽量考虑以上的要求，其中最主要的是选择性和溶解能力这两项。溶解能力强，除了可以减少溶剂用量外，还可

以使萃取过程在较低温度下进行,相应地降低了操作压力。工业上常用的几种萃取溶剂,对芳烃的溶解能力都是较强的。有时为了降低对非芳烃的溶解度,可在溶剂中加入一定量的水或采用两种溶剂的混合液,借以提高溶剂的选择性和芳烃的回收率。

工业上用于芳烃萃取的主要有<sup>[13]</sup>:



环丁砜因具有选择性好,溶解能力强、沸点高、比重大、比热小、对碳钢腐蚀性小等优点,是目前应用最多的溶剂。二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮对芳烃的溶解性能和选择性也很好,在工业上有某些应用,但不如环丁砜广泛,主要为欧洲各国所采用。二甘醇价廉易得,但选择性和溶解能力远不如环丁砜,在同样分离效果的条件下,环丁砜的溶剂比为3~8:1,较二甘醇的溶剂比(10~15:1)低得多。此外二甘醇的粘度较大,在实际应用中,常需添加5~10%的水,借以降低其粘度,同时也在一定程度上也提高了它的选择性。

采用不同的溶剂,操作条件也有所改变,但萃取过程的一般原理是基本相同的,下面就以环丁砜溶剂萃取芳烃的工艺方法为例作一简要的介绍。

## 四、环丁砜的溶剂萃取

### 1. 物理性质及工艺流程

环丁砜是一种五节环的杂环化合物，分子量 120，对芳烃具有优良的选择溶解能力，而且沸点高、比重大、比热小，因此在芳烃的萃取过程中得到广泛的应用。它的主要物理性质如下：沸点 $287^{\circ}\text{C}$ ；冰点 $28^{\circ}\text{C}$ ；比重 $1.20(100^{\circ}\text{C})$ ；粘度 $2.5$ 厘泊 $(100^{\circ}\text{C})$ ；比热 $0.40$ ；界面张力 $3.0$ 达因/厘米 $(100^{\circ}\text{C})$ 。

应该指出的是，环丁砜虽能选择性地萃取出芳烃，但也多少溶解一些非芳烃，其溶解度顺序为：轻质芳烃 $>$ 重质芳烃 $\gg$ 轻质烷烃 $>$ 重质烷烃。因此在实际的萃取过程中，也常利用这一溶解度的差别，将沸点较低的轻质烷烃从底部返回萃取塔（称循环回流或回洗），以与溶剂中已溶解的重质烷烃进行置换，然后再进一步分离芳烃和轻质烷烃，以提高所得芳烃的纯度。用环丁砜萃取芳烃的工艺流程如图 15-6 所示。

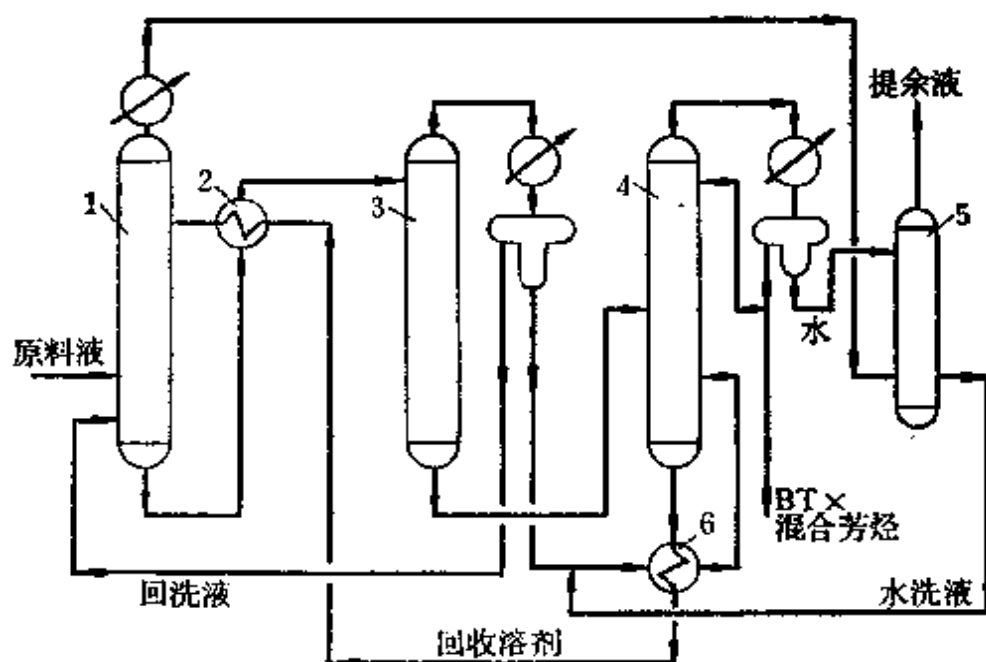


图15-6 芳烃抽提工艺流程示意

1—转盘式萃取塔；2—换热器；3—萃取蒸馏塔；4—溶剂回收塔；5—转盘式水洗塔；6—再沸器

原料液从转盘式萃取塔的中间进入，溶剂环丁砜由塔顶注入，回流的轻质非芳烃由塔底进入，原料与溶剂在塔内逆向接触，其中几乎全部芳烃及部分非芳烃被溶入溶剂中。



溶有芳烃及部分非芳烃的抽提液，在萃取塔的下部与回洗液接触，置换出重质非芳烃，由塔底导出，经与回收溶剂换热后，送入萃取蒸馏塔，利用萃取蒸馏原理进行芳烃与非芳烃的分离。从萃取塔顶部出来的提余液蒸气经冷凝并分出溶剂后送往水洗塔。为了提高水洗效率，水洗塔也采用转盘式结构，在这里使提余液与水充分接触，尽可能洗出提余液中含有的溶剂。水洗液从底部引出，与萃取蒸馏塔冷凝液中的水合并，一同送至再沸器，产生的水蒸气直接通入溶剂回收塔作汽提用。萃取蒸馏塔顶部出来的馏分，经冷凝后进油水分离器，油层为轻质烷烃，返回萃取塔作回洗液，含少量溶剂的水层送至再沸器，用以产生过程所需的蒸汽。蒸馏塔釜液为溶剂与芳烃的混合液，送入溶剂回收塔，从底部回收溶剂循环使用。塔顶蒸出含水的混合芳烃，经冷凝后进油水分离器，水层送入水洗塔作洗液，油层为混合芳烃，送往蒸馏系统进一步分离。萃取溶剂经几次循环使用后，常会夹杂一些杂质，可取出一部分送至再生塔中进行提纯，处理量根据溶剂色泽而定，再生后的溶剂由塔顶气相导出，直接送至溶剂回收塔的底部并入循环溶剂中。塔釜残渣定期清除。

从溶剂回收塔顶部得到的混合芳烃，先用白土处理，使芳烃中含有的微量烯烃发生聚合而被除去，然后送往蒸馏系统进行分离。蒸馏系统由苯塔、甲苯塔、二甲苯塔及C<sub>9</sub>芳烃塔四塔串联组成（见图15-7）。

混合芳烃送入苯塔的中部，从塔顶导出苯前馏分，部分回流，其余返回萃取塔作回洗液，塔上部引出纯苯，塔底釜液送至甲苯塔，在这里从塔顶取得纯甲苯，底部釜液再依次进入二甲苯塔及C<sub>9</sub>芳烃塔，分别切取二甲苯及C<sub>9</sub>芳烃馏分，从而得到纯度为99.9%的苯，99.0%的甲苯和96.0%的二甲苯。

## 2. 影响因素

(1) 温度对环丁砜溶剂的溶解能力和选择性都有很大影响，温度越高，溶剂的溶解能力越强，但对芳烃的选择性却变

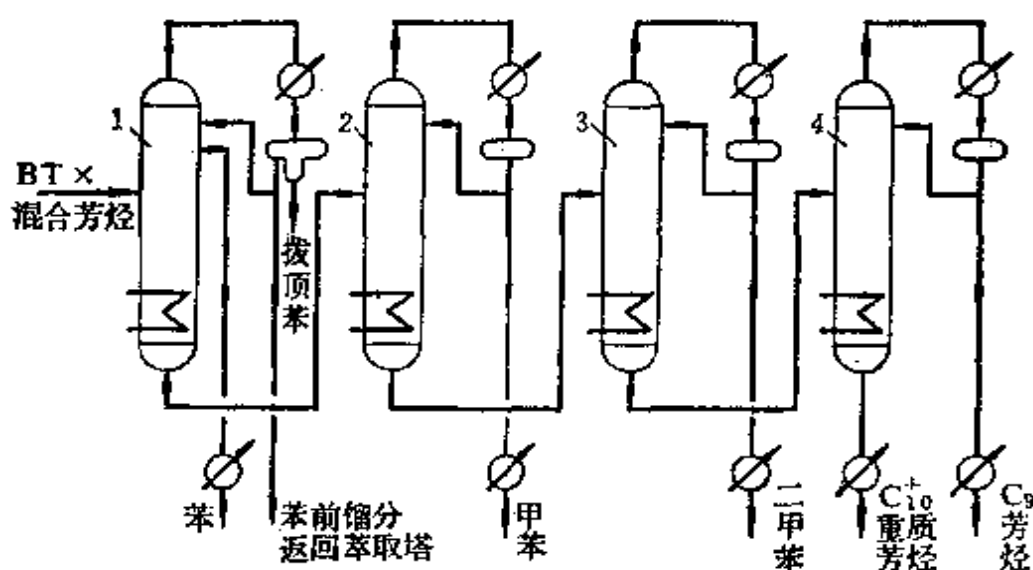


图15-7 混合芳烃的分离流程示意

1—苯塔；2—甲苯塔；3—二甲苯塔；4—C<sub>9</sub>芳烃塔

差了。因此，最宜的萃取温度应在溶解度与选择性两者兼顾的情况下加以确定，而且当原料组成发生较大变化时，还必须相应地调整温度的范围。例如原料油中重馏分含量增多时，因溶解度降低，就必须提高萃取温度。此外，温度与溶剂循环量也有关系，在实际操作中，应该要同时考虑原料组成、芳烃纯度要求、经济指标等因素，然后选定最适宜的温度。

(2) 压力，萃取过程在液相中进行，需要保持一定的压力，如果塔内压力太低，液体气化，萃取效率就要下降。至于压力对溶剂选择性的影响是很小的。通常适宜的压力与原料组成及萃取温度有关。当原料的初馏点低时，可采用较高压力。在实际操作时，进出口流量的剧烈变化能引起塔内压力的波动，应设法避免。

(3) 溶剂比与回洗比，所谓溶剂比与回洗比乃指溶剂与回洗液对原料液的重量比。一般说，溶剂比是保证一定的芳烃回收率，而回洗比则是保证一定的芳烃质量，两者都是萃取操作中的重要调节参数。对于既定的进料而言，为了保证芳烃回收率，必须有足够的溶剂比，但溶剂比的增加，意味着操作费用

和设备投资的增大，故不宜过于增大溶剂比。不同溶剂的最宜溶剂比与其选择性及溶解能力有关。以环丁砜而论，最宜溶剂比可取6.8左右。

回洗液中含有芳烃与轻质非芳烃，其中芳烃可置换萃取液中的非芳烃，轻质非芳烃可置换重质非芳烃。由于回洗的结果，可在保证芳烃回收率的情况下，同时也保证芳烃的质量。回洗比增大，芳烃纯度高，但芳烃回收率下降，环丁砜的回洗比，一般取0.5左右较好。

以环丁砜为溶剂的典型操作条件如下：溶剂比6.8；回洗比0.5；汽提蒸汽对原料液的重量比0.13；溶剂回收塔釜温 $190^{\circ}\text{C}$ ；萃取塔顶温 $100^{\circ}\text{C}$ ；原料液温度 $240^{\circ}\text{C}$ ；萃取塔压力2大气压；循环溶剂中的水含量1.3%（重）。

## § 6 $\text{C}_8$ 混合芳烃的分离

各种来源的  $\text{C}_8$  芳烃都是乙苯与三种二甲苯异构体的混合物，它们的沸点和熔点列于表15-7。

表15-7  $\text{C}_8$  芳烃的沸点和熔点

	乙 苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
沸点, $^{\circ}\text{C}$	136.19	138.35	139.10	144.41
熔点, $^{\circ}\text{C}$	-94.98	13.26	-47.87	-25.17

从上表可以看到，它们的沸点十分接近，特别是对二甲苯与间二甲苯的沸点差只有 $0.75^{\circ}\text{C}$ ，借助普通的精馏法进行分离是非常困难的。但是它们的熔点却相差较大，而且对二甲苯的熔点又是最高的；当  $\text{C}_8$  混合芳烃逐步冷却时，对二甲苯将首先结晶出来，因此可据以作为分离对二甲苯的基础。

另一种分离的方法称吸附分离法，即利用一种选择性强的固体吸附剂，使混合物中的某一组分首先被吸附，然后再从吸

附剂上解吸出来，从而达到分离的目的。

吸附分离法比结晶法有较大的优点，因它是在液相中操作，避免了结晶法采用的深度冷冻和固体处理，既简化了工艺操作，又不需要特殊钢材，所以成本较结晶法便宜。但吸附法也有不及之处，主要是需要价格昂贵的特殊吸附剂，以及较难实现连续生产。现在分别讨论这两种方法。

## 一、结晶分离法<sup>[14]</sup>

### 1. 基本原理

一种液体的冰点(凝固点)将由于加入第二种能互溶的液体而下降。它们的关系可由图 15-8 所示对二甲苯与间二甲苯混合液的相图加以说明。

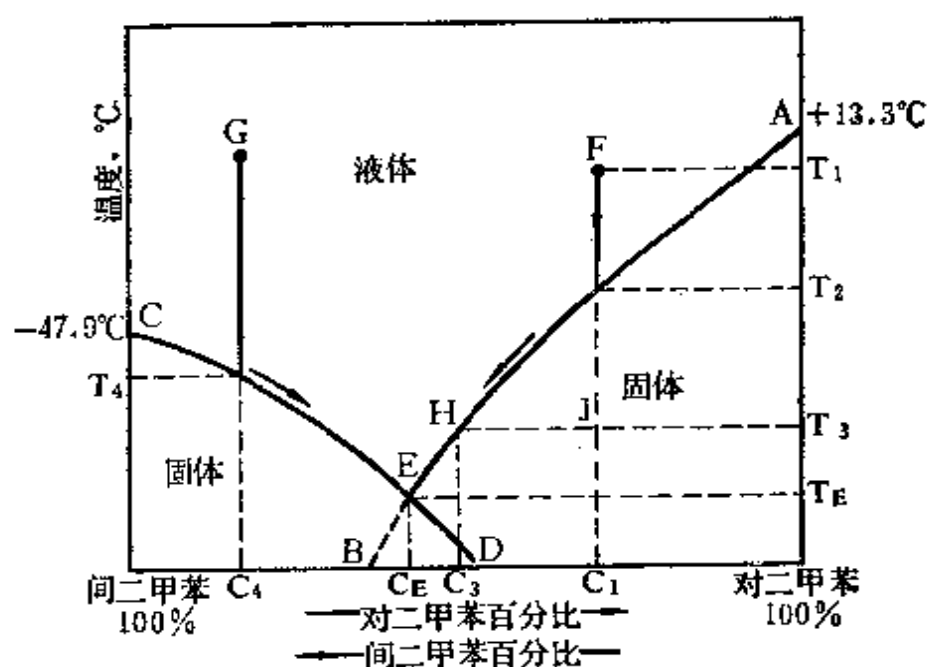


图15-8 对,间二甲苯混合物的相图

纯对二甲苯的冰点为  $+13.3^{\circ}\text{C}$ ，添加间二甲苯后，冰点沿 AB 曲线逐渐下降。同样，纯间二甲苯的冰点为  $-47.9^{\circ}\text{C}$ ，随着对二甲苯的加入沿 CD 曲线下降。两曲线交于 E 点，称为低共熔点。在该点的温度下，对二甲苯与间二甲苯以低共熔混合物的形式被结晶出来，其组成与液体的组成相同。

设有一种组成为 $C_1$ 、温度为 $T_1$ 的二甲苯混合液（相当于F点）进行结晶分离，当温度冷至 $T_2$ 后，就开始结晶出对二甲苯；温度继续下降例如冷至 $T_3$ ，这时除析出纯对二甲苯外，同时混合液中对二甲苯的含量从 $C_1$ 减至相当于H点的 $C_3$ ，间二甲苯的含量则从 $(100-C_1)$ 增至 $(100-C_3)$ ，（见图15-8）。换言之，随着冷却温度的下降，混合液的组成逐渐沿着AB曲线向着E点的坐标移动，直至温度降至 $T_1$ ，此时剩余混合液的组成与 $C_2$ 点相同，并使液体完全凝固。同样，如果所取的混合液相当于G点的组成 $C_4$ ，其中对二甲苯的含量小于低共熔混合物的组成 $C_E$ ，则在温度冷至 $T_4$ 后，只能析出间二甲苯纯结晶，温度继续下降时，剩余混合液的组成沿着CD曲线而变化，直至达到E点为止。由此可以得出结论：一种给定的混合液，进行冷却结晶时，只能得到一种纯物质，至于析出哪种物质的结晶，这与低共熔混合物的组成有关；要从二甲苯混合液中获取纯对二甲苯的结晶，对二甲苯的含量必须大于低共熔点E的组成。

还应该指出的是，在形成对二甲苯结晶的过程中，不可避免地会在晶体内包入一部分混合液，影响了结晶体的纯度，因此为了保证产品的质量，工业上多采用二级结晶法，即把冷冻结晶过程分成两步进行。第一步先将温度控制在 $-60\sim-80^{\circ}\text{C}$ 内，尽量使对二甲苯结晶出来，提高对二甲苯的收率；由于结晶温度较低，邻位及间位二甲苯也有一部分呈结晶析出，结晶体中对二甲苯的纯度低于90%，因此必须将对二甲苯结晶重新加热熔化再进行第二步的结晶。这一阶段的结晶温度范围，一般为 $-18\sim-26^{\circ}\text{C}$ ，这时对二甲苯以外的 $C_8$ 芳烃就不会结晶出来，对二甲苯的纯度可达98%以上，但由于结晶温度较高，母液中将残留相当量的对二甲苯，应将此母液返回第一段结晶系统中，以便回收对二甲苯。

## 2. 结晶分离过程

对二甲苯的结晶分离过程如图15-9所示：

约含15~20%对二甲苯的原料液，首先借结晶母液的冷量

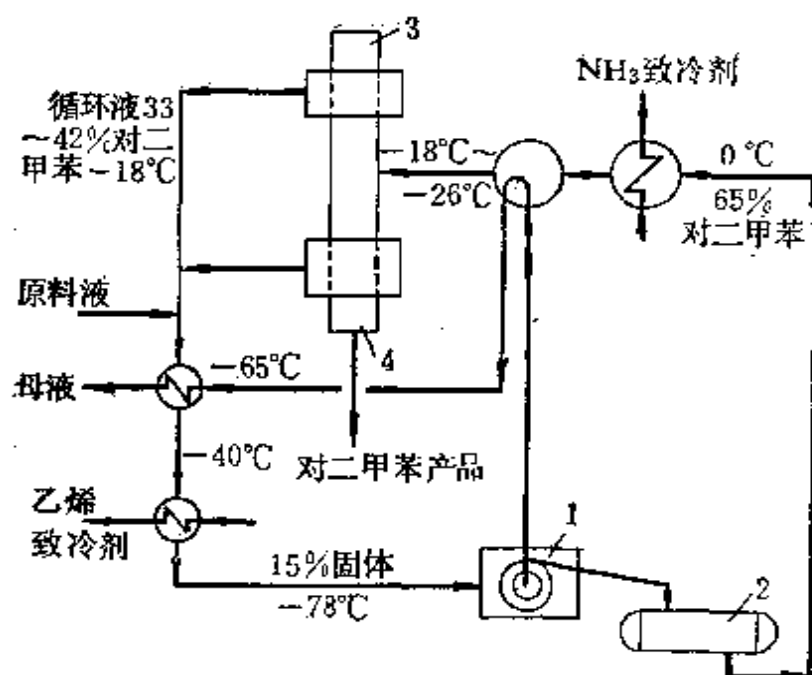


图15-9 对二甲苯冻结结晶分离示意

1—旋转过滤机；2—熔化锅；3—活塞；4—熔化段

预冷至  $-40^{\circ}\text{C}$ ，然后送至装有刮板的冷却器，再用乙烯致冷剂深冷至  $-75\sim-80^{\circ}\text{C}$ ，尽量使对二甲苯结晶出来。含有15%晶体的淤浆液导入旋转过滤机中进行过滤。得到的滤液温度很低，并残留7%的对二甲苯，经与原料液冷交换后返回二甲苯异构化工段。滤饼为纯度约90%的对二甲苯粗品，须经第二次结晶。将此粗品送至熔化锅中熔化，得到的熔融物经初步预冷后，进入第二个带有刮板的冷却器，在这里用氨致冷剂冷至  $-18\sim-26^{\circ}\text{C}$ 。由于温度高于乙苯、间二甲苯及邻二甲苯的冰点，因此对二甲苯以外的 $\text{C}_8$ 芳烃就很难结晶出来，析出的对二甲苯纯度较高，但仍含有一定量的杂质。为此将得到的淤浆液再通过一个脉动柱，其上部装有过滤器，底部为熔化段。滤去液体后的高纯度对二甲苯(98%以上)从上部落到柱底而被熔化，取出一部分作为最终产品，其余熔融物借活塞的脉冲作用强制向上流动，使与落下的晶体逆流相遇。由于热熔融物与冷晶体相互接触的结果，热熔融物中的对二甲苯部分被冷凝，冷晶体中的非对二甲苯杂质部分被熔化，这不仅增加了对二甲苯

的收率，同时也提高了对二甲苯的纯度。仔细控制脉动柱中的温度梯度（自 $-75^{\circ}\text{C}$ 至 $+13^{\circ}\text{C}$ ），能够制得纯度达99.5%的对二甲苯。在由脉动柱过滤器得到的母液中，尚含有相当量的对二甲苯，须返回第一结晶段将其回收。有关结晶分离更详细的叙述，可查阅本章后面的参考文献[15,16]。

## 二、吸附分离法

吸附分离法是利用某种固体吸附剂，有选择地吸附混合物中的某一组分，然后再使其从吸附剂上解吸出来，以达到分离的目的。

吸附分离法比结晶法有较大的优点。它可以一步将混合料中的对二甲苯以99.5%的纯度分离出来，而且回收率可以达到98%以上，而结晶法第一步得到的产物纯度在90%以下，单程收率只有60~65%。此外，吸附法是液相操作，因而避免了结晶法中采用的深度冷冻和固体处理，既简化了工艺过程，又不需要特殊钢材，使生产成本大为降低。它的主要缺点是需有选择性能特优的特殊吸附剂，以及必须配以比较复杂的自动控制设备，才能实现连续的生产。

采用吸附法分离 $\text{C}_8$ 混合芳烃，需要解决下述三个问题。一是找到一种对 $\text{C}_8$ 芳烃中的对二甲苯具有较高选择性的固体吸附剂；二是能实现连续操作；三是找到一种与对二甲苯相比，其吸附性既不太强，也不太弱的解吸剂，使对二甲苯与解吸剂之间能进行可逆的吸附交换。现对这三个问题简要讨论如下。

### 1. 固体吸附剂[17,18]

由于吸附过程是一种表面作用现象，因此任何一种实用的吸附剂，必须是表面积极大的多孔性物质，并且具有足够大的孔径，使被吸附物质的分子能容易进入微孔内，而各种异构体则不被吸附或只有微弱的吸附力。一种优良的吸附剂应有下列的特点：(i)较高的选择性，即对被吸附物质有较强的吸附力；(ii)较大的吸附容量；(iii)有足够的机械强度；(iv)良好的热

稳定性和化学稳定性，使用寿命长；(v)液体通过吸附剂层的压力降很低；(vi)价格低廉，来源充足，容易解吸等。

常用的吸附剂有硅胶、活性氧化铝、氧化硅-氧化铝复合物、活性炭等。其中选择性最好的是硅胶；吸附容量最大的是活性炭，而机械强度最高的是氧化硅-氧化铝复合物<sup>[19]</sup>。近年来分子筛吸附剂由于具有选择性能好、吸附容量大、机械强度高优点而得到广泛的应用。我国已有一些单位采用K-Ba-Y型分子筛来分离混合二甲苯，取得了良好的效果，所得对二甲苯的纯度达99%以上。

## 2. 解吸剂

解吸剂应具有这样的特性：它能置换出吸附剂上的对二甲苯而本身被吸附，当随后遇到混合二甲苯继续进行吸附时，它又能被对二甲苯置换下来。因此，优良的解吸剂须满足下列的要求：(i)解吸剂在吸附剂上的吸附能力，应与被解吸组分（对二甲苯）的吸附能力大致相近或稍弱，以利于两者之间进行可逆的吸附交换；(ii)解吸剂能与被解吸物质互相混溶；(iii)解吸剂与被解吸物的沸点差应较大，以便于两者的分离；(iv)不因解吸剂的存在而影响吸附剂的选择性能；(v)热稳定性及化学稳定性好，价廉易得等。

根据上述的要求，用于对二甲苯的解吸剂一般多采用结构类似的芳族烃类，如甲苯、二乙基苯等。

## 3. 连续操作法

吸附分离的连续操作是通过模拟移动床来实现的。为了说明模拟移动床的作用原理，首先介绍一下吸附分离操作最简单的设备——固定床，因为它们的基本原理是相同的。固定床间歇吸附的示意流程及被吸附物质在吸附剂床中的浓度分布如图15-10所示。

在吸附塔的顶部交替加入原料液(A + B)及解吸剂D，同时抽提液(A + D)和提余液(B + D)则交替从塔底排出。当原料液通过吸附剂床时，首先发生吸附作用，A与B分别在床的



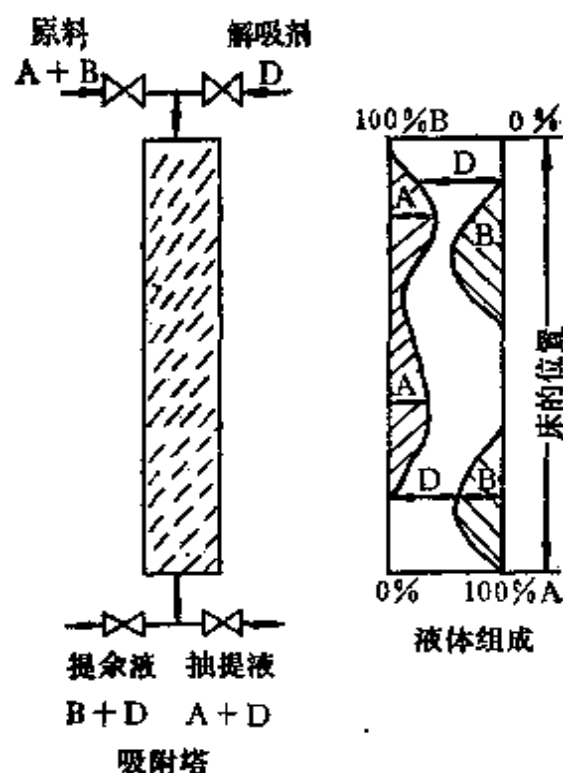


图15-10 固定床间歇吸附示意

不同区域集中，在接近入口处是强吸附组分A，在接近出口处是弱吸附组分B。当用大量解吸剂D冲洗进行解吸时，起初出来的是提余液B + D，然后是抽提液A + D，从而使A与B分离。

这种间歇操作的固定床需要用大量的解吸剂（为模拟移动床的25倍），而为了避免组分的轴向混合，吸附液通过吸附床的速度不能很大，故处理量是很低的。

要从根本上解决间歇操作中的问题，最好也能象精馏、吸收等过程那样，实现逆流连续操作，这就要求吸附剂与液体逆向连续流动。图15-11表示一个用固体吸附剂和液体解吸剂分离A + B混合物的移动床示意和床内的物料分布情况，其中A仍表示强吸附组分，相当于对二甲苯，B为弱吸附组分，相当于对二甲苯以外的C<sub>8</sub>芳烃，如间二甲苯、邻二甲苯及乙苯等。固体吸附剂在塔内从上往下移动与自下而上的物料逆流接触。落入塔底的固体吸附剂在塔外经提升器送回塔顶循环使用。

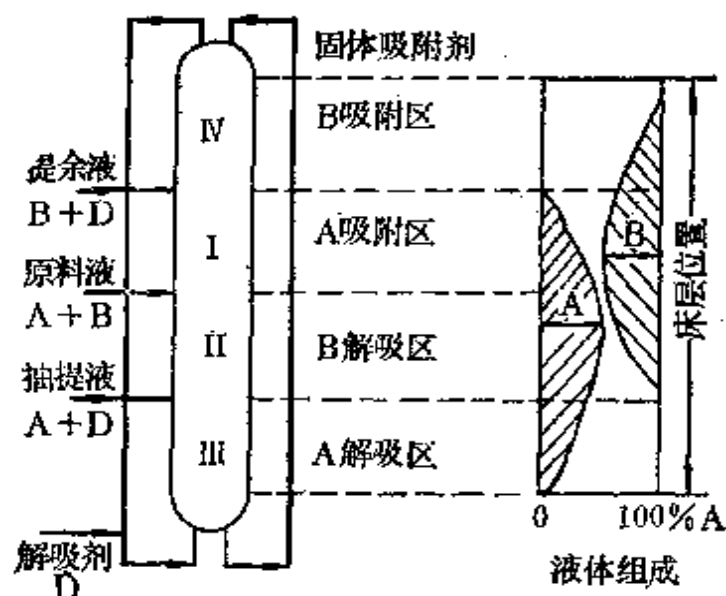


图15-11 固液移动床示意

物料的进出口把塔体分成四个区域。I区为A吸附区，由IV区落下仅吸附B和D的吸附剂与从I区底部上升的原料液A+B逆流接触，A被完全吸附，吸附剂中的B和D部分被置换，不含A的提余液B+D从I区顶部排出。II区为B解吸区，也称第一精馏区，在这里含有A、B、D的吸附剂与从III区上升仅含A、D的液体逆流接触，由于B的吸附能力较弱，B全部被A和D所置换，并随上升液体流到I区。III区为A解吸区，在该区内从塔底通入的解吸剂D与II区下来仅含A+D的固体吸附剂逆流接触，D将A完全置换，不含B的抽提液A+D从III区顶部放出。IV区为B吸附区，也称第二精馏区。在IV区内，从塔顶下来仅含D的吸附剂与从I区上升含有B+D的液体逆流接触，B完全被吸附剂所吸附，只含D的液体从塔顶出来经补充后送到塔底III区解吸A。我们看到，经过上述的置换处理后，塔底III区只含A+D，塔顶IV区只含B+D，分别在III顶部和IV区底部出料，就可达到分离A和B的目的。

不过这种固液移动床的操作不易解决吸附剂的磨损问题，同时固液相在一个大设备中逆向流动，要想不使吸附剂发生裂

缝，避免产生沟流现象，也是十分困难的。为了解决这个问题，可采用模拟移动床的方法，在固定床中逐次改变物料进出口的位置来模拟移动床的作用，也就是说，将进出口点逐渐向上移动，使所得效果与进出口保持不动而把吸附剂连续地自上而下移动的作用完全一样。采用这样的装置和操作，可以完全避免上述的缺点，并大大提高了分离的效果。

在实际操作中，可将模拟移动床分为若干个塔节，每个塔节有一个进口点或出口点，并全部连接于一个旋转多向阀上。旋转阀的另一端则连接提余液、原料液、抽提液及解吸剂四个固定点，彼此形成了提余液出口、原料液进口、抽提液出口及解吸剂进口四个进出口点。当旋转阀向前转动时，四个进出口就以同样速度和距离沿塔上升，与塔的四个新进出口点相连接，因此当旋转阀继续转动时，四个进出口点也不断沿塔上升，直至达到塔顶后，又回到塔底的最低点，从而使操作连续进行。塔顶与塔底用循环泵连接起来，这样塔内液体的流动便形成一个闭合回路。塔内装吸附剂，它是固定不动的，依靠旋转阀的转动，与不同的四股流液相接触，因此，它形式上是固定床，但实际上起到移动床的作用。

此外各区间的流速不一样，循环泵在进出口点移动时，处于四个不同的区间也要相应地改变其流速。因此该泵必须是自动变速的。循环泵还必须保证整个塔内的流体始终进行自下而上的流动。自下而上的流速大约为进出口流动速度的1~2%。

除了上述方法之外，也可采用阀门的自动切换来改变进出口的位置，借以实现连续操作的目的。这种吸附分离装置由两台串联的卧室吸附塔组成，每台吸附塔分为若干个独立的室，室内充填固体吸附剂，各室之间用自动控制的闸阀互相连接。每室有六个阀门，即原料进口阀、解吸剂进口阀、抽提液出口阀、提余液出口阀、回流液进口阀及室间连接阀。利用这些阀门的自动顺次切换，不断改变原料液、解吸剂、回流液、抽提

液及提余液的进出口位置，借以实现固体吸附剂与料液间连续逆向流动的作用。这样对于每室而言，从吸附到解吸及精制是间歇的，但对于整个吸附塔来说，却是连续操作的。显然，这么多的阀门不可能依靠人工调节，必须使用电子计算机进行程序控制。此外，为了提高吸附分离的效果，应在靠近抽提液的出口处增加一个对二甲苯的回流入口，以便保证对二甲苯的纯度。此法的工艺流程如图15-12所示：

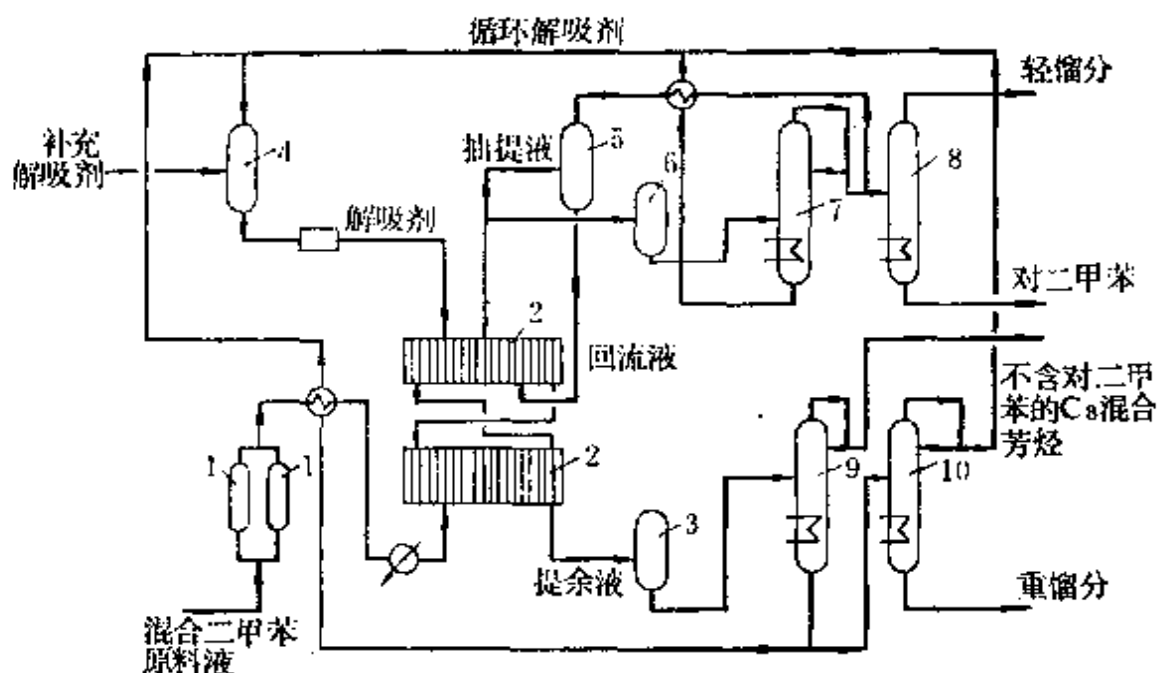


图15-12 吸附分离流程示意

- 1—干燥器；2—吸附塔；3—提余液中间贮槽；4—解吸剂中间贮槽；  
5—回流液中间贮槽；6—抽提液中间贮槽；7—抽提液蒸馏塔；8—脱  
轻馏分塔；9—提余液蒸馏塔；10—脱重馏分塔

来自异构化工段的 $C_8$ 混合芳烃，先经干燥器（两台交替使用）脱除水分，避免水对吸附剂的影响[20]，再经换热器与提余液蒸馏塔来的解吸剂进行换热，并用蒸汽加热到规定温度后进入吸附塔，同时在吸附塔的不同部位通入解吸剂及对二甲苯回流液。 $C_8$ 混合芳烃在塔内进行吸附分离，抽提液及提余液在塔的适当部位导出。各股流液的进出口借电子计算机的控制不断在改变着，使固定床吸附塔实现移动床的作用。从吸附塔出来

的抽提液,一部分入回流液贮槽作回流,其余部分经中间贮槽进抽提液蒸馏塔,分离出的解吸剂送到解吸剂贮槽循环使用。塔顶馏分一部分送至回流液贮槽也作回流用,其余进入脱轻馏分塔,分出低沸物后,从塔底得到对二甲苯粗制品。提余液经中间贮槽进入提余液蒸馏塔,塔顶馏出液为不含对二甲苯的C<sub>8</sub>混合芳烃,可再作为二甲苯异构化的原料。塔底釜液的主要组成是解吸剂,可取一部分通入换热器作加热剂,经与原料液换热后送至解吸剂贮槽,其余进脱重馏分塔,从塔顶分出的解吸剂,与抽提液蒸馏塔的釜液合并,一同送往解吸剂贮槽循环使用。

### 参 考 文 献

- [1] The Oil and gas J., March 28, 1977, p.p.91~95.
- [2] ibid May 17, 1976, p.p.121~124.
- [3] Hydrocarbon processing, 48(11), 111(1969).
- [4] ibid 49(11), 109(1970).
- [5] The Oil and gas J., Aug. 2, 1971, p.76.
- [6] S.A.Miller, "Ethylene and its Industrial Derivatives", Ernest Benn. 1969, p.82.
- [7] E.G.Hancock "Benzene and its Industrial Derivatives" Ernest Benn., 1975, p.64.
- [8] Leprince et al., "Procedes de petro chimie" Editions Technip, paris (1971).
- [9] Hyd. proc. 50(11), 133 (1971).
- [10] Japan Chemical Quarterly 4, 16 (1968).
- [11] The Oil and gas J., 29 Nov., 1971, p.62.
- [12] American Chemical Society's 162nd Annual Meeting, 12 Sept. (1971).
- [13] E.G.Hancock, "Benzene and its Industrial Derivatives" Ernest Benn 1975, p.69.
- [14] Hyd. proc. 45(12), 97~102(1966).

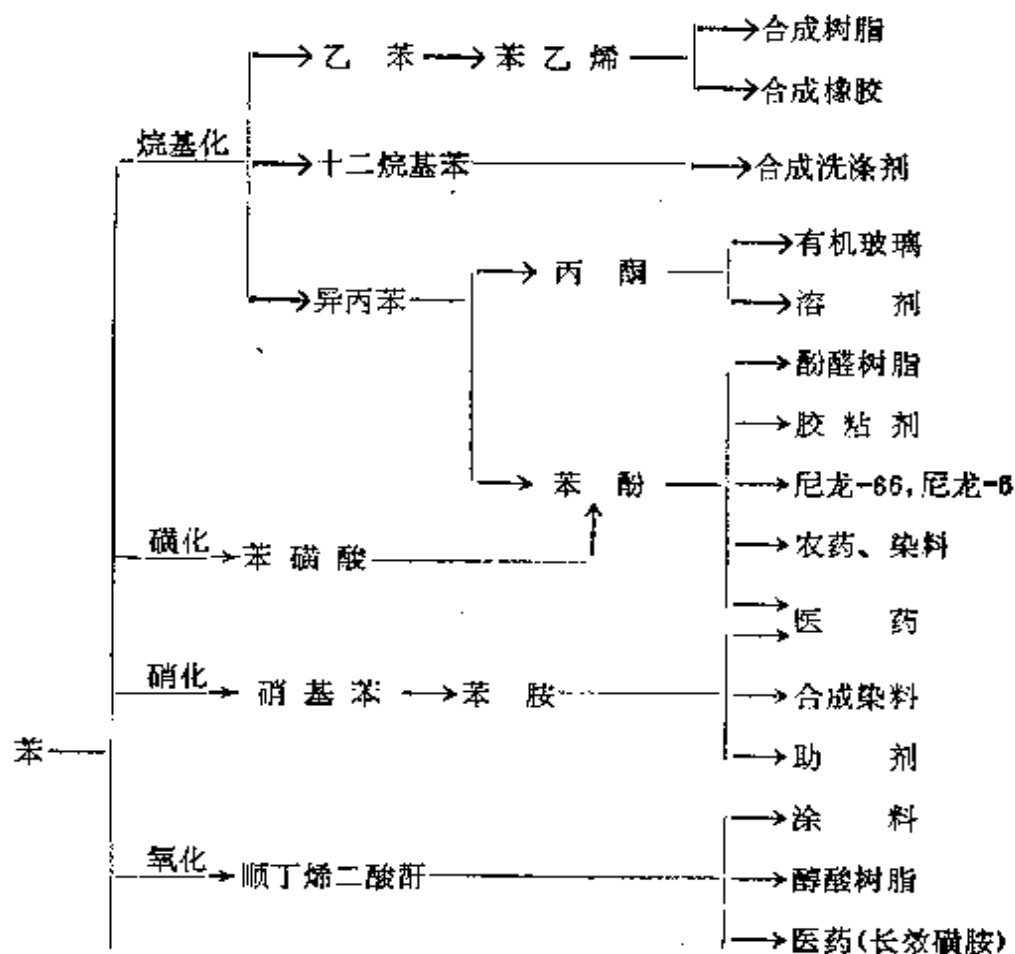
- [15] Petroleum Refiner 37, 195(1968).
- [16] McKay et al., Chem. Eng. Prog., 1967.
- [17] Petroleum. Engineer, 1953, 25, C9.
- [18] Hengstebeck "Petroleum Processing" Mc Graw Hill  
1959, p.p. 81, 85.
- [19] Ind. Eng. Chem. 42, 1287(1950).
- [20] ibid 42, 1294(1950).

# 第十六章 芳烃的主要工业用途

## § 1 概述

芳烃是有机合成工业中的三大基本原料（烯烃、二烯烃及芳烃）之一，无论是染料、炸药、医药、农药等方面，还是目前的三大合成材料以及合成洗涤剂、增塑剂等新兴工业，都需要大量的芳烃，在国民经济的发展中起着极其重要的作用。

目前工业上大量提取和利用的芳烃主要是：苯、甲苯、二甲苯和萘，其中苯、甲苯和二甲苯更为重要，它们的主要工业用途以图式16-1表示：



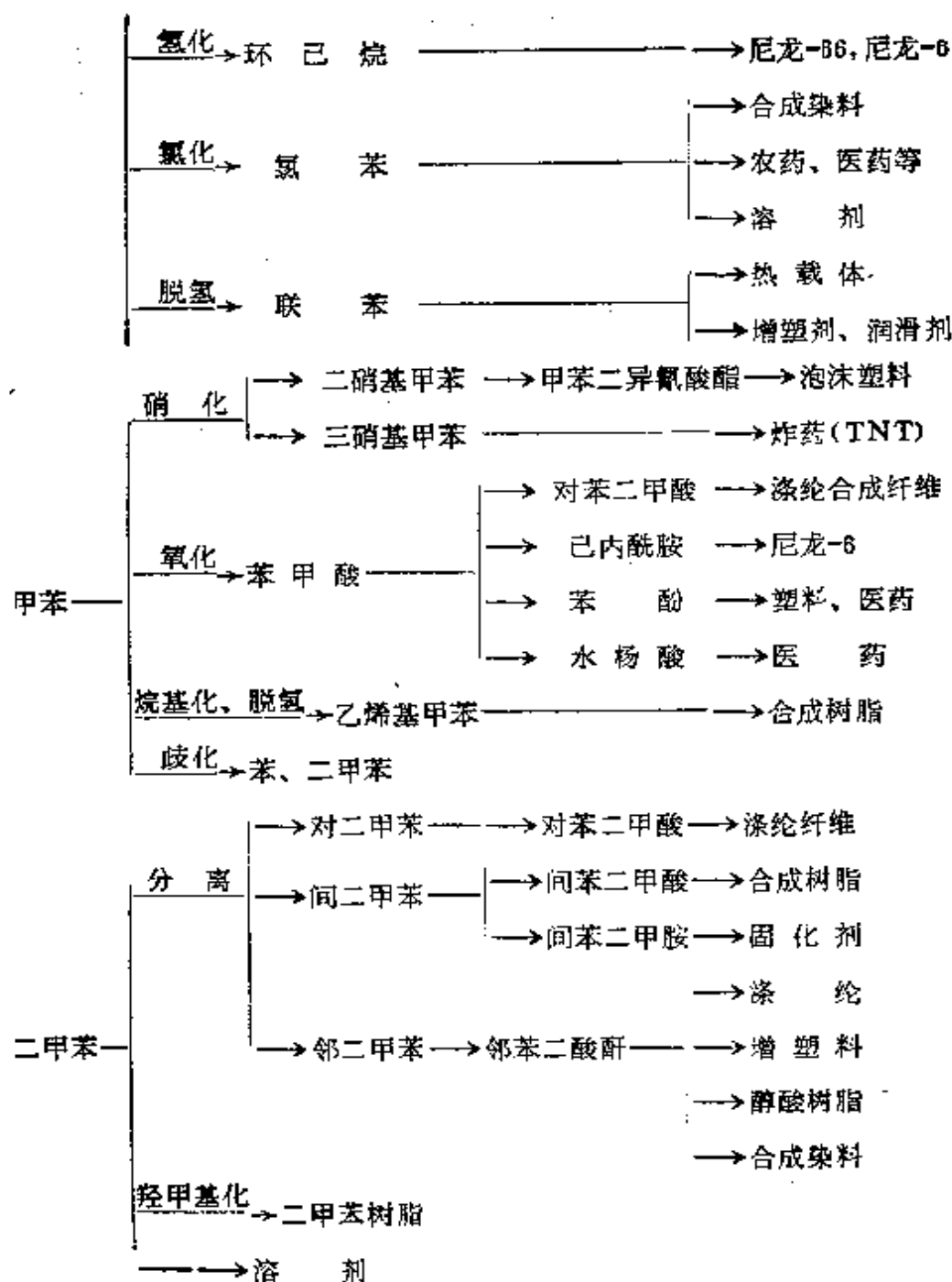


图16-1 BTX的主要工业用途

苯是芳香烃中最简单同时又是最重要的化合物。芳烃类具有它们特殊的性质，苯环中的单双键结构，只是为了表示的方便，并不反映它的实际情况，它既不同于烷烃分子中的单键，也不同于烯烃分子中的双键，而是以电子云的形式，均匀地分布在碳环中；这就是说环中的各个碳原子是等同的，它的一取



代物只有一种，而二取代物则有三种。

苯的初始衍生物常是其它产物的原料，而这些生成的产物又是各类最终制品的中间体。例如：

苯→环己烷→己内酰胺→尼龙-6

苯→乙苯→苯乙烯→聚苯乙烯、丁苯橡胶等

苯→异丙苯→苯酚及丙酮→聚碳酸酯、环氧树脂等

苯→苯磺酸→苯酚→酚醛树脂、炸药等

苯→硝基苯→苯胺→染料医药等

苯的工业用途非常广泛，几乎所有的芳族化合物都可由苯制造出来，因此需要量增加很快。甲苯和二甲苯也是有机合成中不可缺少的原料，而且它们之间还能互相转变，例如甲苯的脱烷基化可以得到苯，甲苯经歧化作用可以得到苯和二甲苯等。下面只选择几种重要的产品加以讨论。

## § 2 苯的主要工业用途

苯的重要用途之一是生产乙苯和苯乙烯。乙苯由苯与乙烯的作用得到，而苯乙烯则由乙苯的脱氢制成。虽然乙苯在石油的催化重整和热裂解的汽油馏分中也有一定含量，但其产量只占乙苯总产量的10%左右，目前仍以苯与乙烯的烷基化法为主要生产路线。该法的优点是原料价廉易得，工艺过程比较简单，不需要加压设备，生产技术也比较成熟，乙苯产率可高达95%以上。

苯乙烯是塑料工业及橡胶工业的重要单体原料。苯乙烯借均聚合反应可制得聚苯乙烯塑料。这种产品的最大特点是易于加工成型，而且加工出来的成品，无色透明，外表美观，经久耐用，价格便宜，更由于它是非极性的纯碳氢化合物，具有很好的介电性能，是电工器材上的理想绝缘材料。发泡聚苯乙烯塑料则大量用作建筑材料和保温材料。

此外,苯乙烯还能与丙烯腈、顺丁烯二酸酐、乙二醇、邻苯二酸酐、丁二烯等共聚制得各种塑料和合成橡胶:其中苯乙烯与丙烯腈共聚可制得苯腈塑料;与顺丁烯二酸酐、乙二醇、邻苯二酸酐等共聚可制得不饱和聚酯塑料;与丁二烯、丙烯腈共聚合则制得ABS的三聚体塑料。这些共聚合塑料既可用于生产各种日常生活用品,又可作为工程塑料,如加工成为各种仪表、汽车及轻型飞机的外壳和零件等,用途极为广泛。

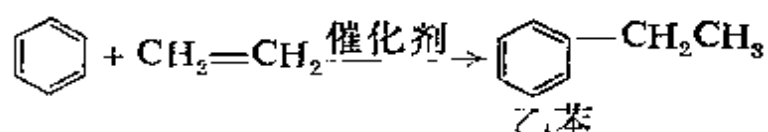
苯乙烯与丁二烯共聚制得的丁苯橡胶是一种通用橡胶,广泛用于制造汽车和飞机轮胎以及各种橡胶制品,型号达数十种之多。此外,苯乙烯还可用于生产离子交换树脂及制药等。

聚苯乙烯的世界产量仅次于聚乙烯和聚氯乙烯,在通用塑料中占第三位。虽然在生产技术上基本上仍以本体法和悬浮法为主,但在提高产品质量方面,特别在阻燃和防毒的性能方面,有着较大的发展,使它的应用范围更为扩大。

由于大部分苯乙烯是从乙苯的脱氢制得,故在讨论苯乙烯的生产方法之前,先介绍乙苯的生产。

### § 3 乙苯的生产

生产乙苯的基本过程是苯与乙烯的催化烷基化反应,其反应式如下:

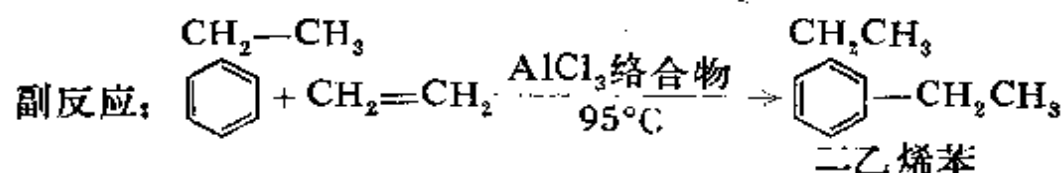
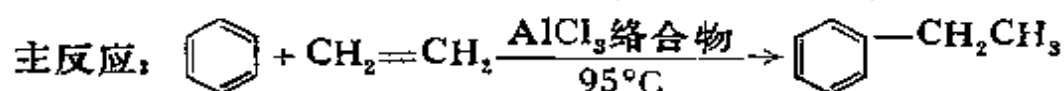


实现烷基化反应的方法主要有两种:一种是在高温、高压下的气相中进行,采用固体磷酸或硅酸铝作催化剂;另一种是在液相中进行,反应温度和压力比较缓和,以三氯化铝与乙烯及苯形成的液态三元络合物作催化剂。气相烷基化反应的优点是催化剂没有腐蚀性,不需特殊材料制造各种设备,而且操作简便,物料处理也比较容易;但是这种催化剂的活性一般偏

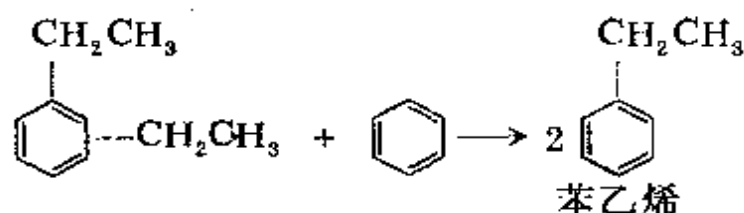
低，因此反应条件较为苛刻，同时不能使生成的多乙苯发生脱烷基反应，如果形成了多乙苯后，就不能再转变为乙苯。由于这个原因，反应时需要使用大量的苯（苯对乙烯的分子比为4：1），这就造成苯的大量循环，从而消耗了较多的动力。液相烷基化反应的优点是催化剂的活性很大，可以采用比较缓和的反应条件，而且能同时进行脱烷基反应，将生成的多乙苯再转变为乙苯，因而苯的用量可以较少（苯对乙烯的分子比为1.6~1.8），它的主要缺点是催化液具有强烈的腐蚀性，催化剂的消耗量相当大，原料中的水含量要严格控制，一般不得超过30ppm。虽然如此，目前在实际生产中，液相法还是用得比较多的。下面重点介绍液相烷基化的生产方法。

### （一）液相烷基化的反应机理

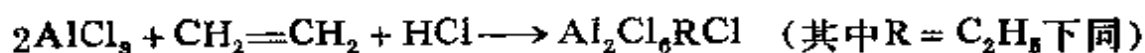
液相烷基化的主反应和副反应如下：



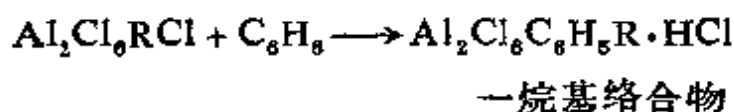
脱烷基化反应：



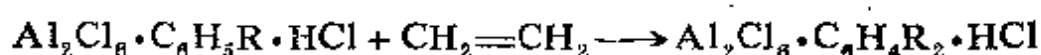
过程的第一步是制备催化剂，即在氯化氢（也可用氯乙烷）的存在下，先使三氯化铝与乙烯发生反应：



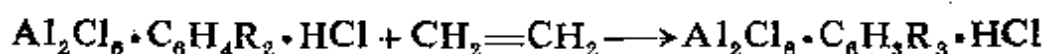
然后再与苯作用生成三元络合物：



在三元络合物的作用下，按下式进行烷基化反应：

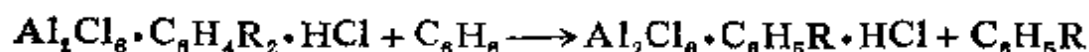


二烷基络合物

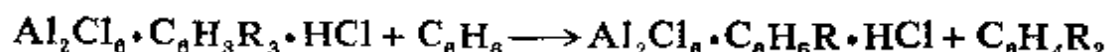


三烷基络合物

这些络合物再与苯起复分解反应生成一烷基苯或多烷基苯：

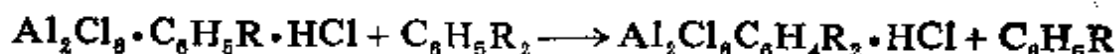


一烷基苯



二烷基苯

络合物不仅可以与原料苯起复分解反应，也可以与反应产物，例如二烷基苯起复分解反应而发生脱烷基化过程：



二烷基苯

一烷基苯

所有络合物都处于动态平衡状态，络合物周围介质中的乙烯浓度愈大，三氯化铝络合物中含有的烷基数就愈多，形成多烷基苯的转化率也就愈高。因此，随着乙烯对苯比率的增加，反应将在更大程度上趋向于多烷基苯的生成。

## (二) 液相烷基化工艺条件的确定

### 1. 温度

苯与乙烯的烷基化反应，根据热力学计算，温度在 50～250℃ 内，其平衡常数  $K$  值都很大，主反应和副反应的平衡转化率几乎接近 100%。如果只考虑平衡的关系，则反应温度选定 50℃ 即可，但实际上在这样低的温度下，反应速度太慢，很难在较短时间内达到平衡产率。根据实践经验，为了使反应物料易于保持液相，以选定在与苯沸点相近的温度即 80℃ 左右较为适宜。另一点应该考虑的是三氯化铝络合物的热稳定性较差，高温会使络合物变成树脂状而失去催化剂的作用。试验表明，将三氯化铝乙基络合物在 100℃ 保持 1 小时未见到生成树脂，升

高到110°C以上就开始树脂化。由上述两点可以得到结论,烷基化反应的最宜温度为80~100°C。

## 2. 压力

对于苯与乙烯的液相烷基化反应来说,压力的影响不大。因  $\text{AlCl}_3$  催化剂具有较高的活性,虽然这是一个分子数目减少的反应,但平衡常数 $K_p$ 值很大,足以抵消压力的影响。当然提高操作压力可以增加设备的生产能力,但加压会使设备腐蚀加剧,故一般多在常压或稍高于常压的条件下进行生产。

## 3. 苯对乙烯的分子比

苯与乙烯的烷基化反应,其平衡组成如表16-1所示。

表16-1 苯乙基化反应的平衡组成

苯核:乙基分子	苯, %(重)	乙苯, %(重)	多乙苯, %(重)
5.0	73.6	21.6	4.8
2.5	52.8	37.0	9.6
1.7	40.6	44.2	15.2
1.4	34.6	47.4	18.0
1.3	27.2	50.4	22.4
1.0	18.0	50.8	31.2

从表中可以看到,当苯对乙烯的分子比减少时,乙苯与多乙苯的平衡组成都随之提高,但当苯(苯核)对乙烯(乙基)的分子比小于1.4以后,乙苯平衡浓度的增加显著减小,而多乙苯的平衡浓度则以更大的速率继续增加,对烷基化反应非常不利,故苯与乙烯的分子比以限制在1.6~1.8内为宜。

这里应该指出的是,在苯的烷基化过程中,同时也发生多烷基苯的脱烷基反应,直至达到平衡为止。实验证明,反应产物的平衡组成只取决于反应混合物中苯核与烷基的比值,而与原料烃的烷基分配无关。这也就是说,无论是被苯吸收的乙烯也好,或乙苯、二乙苯、三乙苯中的乙基也好,只要这些乙基的总数与苯核(包括苯、乙苯、二乙苯、三乙苯及其它多乙苯的苯核)总数的比值一定,平衡组成也就一定。所以在实际生

产配料时，应把从分离系统中分出的多乙苯送回反应器进行脱烷基反应，并将所含的苯核数和乙基数与新鲜的苯和乙烯合并考虑，使苯核总数与乙基总数的比值保持1.6~1.8作为加料的依据。

#### 4. 催化剂用量

催化剂用量与烷基化温度有关。当反应温度为80°C时， $\text{AlCl}_3$  催化剂用量应不低于10%，才能使吸收在反应液中的乙烯达到满意的转化率，而当反应温度升至100°C时， $\text{AlCl}_3$  的用量只需7~8%，就能使乙烯达到同样的转化率。 $\text{AlCl}_3$  的用量对苯烷基化的影响，可参阅表16-2。

表16-2 80°C时 $\text{AlCl}_3$ 用量对苯烷基化的影响

$\text{AlCl}_3$ 用量 %(重)	反应产物的组成，%(分子)				乙烯转化率，%
	乙苯	二乙苯	三乙苯	其它多乙苯	
6	46.8	16.0	1.8	0.6	80
9	47.2	14.5	2.0	0.9	93
12	47.7	13.8	1.7	1.0	95

#### 5. 对原料的要求

苯的沸点范围为79~80.5°C，1°C内蒸出量不少于95%，无残渣。乙烯气体的纯度应大于90%，其中丙烯、丁烯的含量小于1%；硫化氢含量小于5毫克/米<sup>3</sup>；乙炔含量小于0.5%，乙炔含量高会引起强烈聚合。原料中的水含量不得超过30ppm。

### (三) 液相烷基化反应器的选择

苯与乙烯的烷基化反应是 $\text{AlCl}_3$ 络合物存在下的气-液相反应。由于反应时有微量HCl存在，使反应液具有较强的腐蚀性，以及 $\text{AlCl}_3$ 催化剂在高温下长期使用后，易生成树脂状物而造成堵塞的现象，在选择反应器的型式时，必须对气-液相反应体系的特点和上述的问题予以充分的考虑。

根据动力学的研究，决定反应速度的主要因素，除温度条件外，也取决于反应液对乙烯的吸收速度。增大乙烯与液体的接触面积或延长接触时间都可以加速乙烯的溶解，但过多地增加接触时间会降低设备的生产能力，或者使反应器的容积变得很大，故一般多采取增加接触面积的办法来强化烷基化反应。带有搅拌器的槽形反应设备，对增加乙烯与反应液的接触面积很有效，但由于反应液具有较强的腐蚀性，搅拌器的防腐问题不好解决，在工业上用这种设备连续生产是有困难的。填料塔虽有较大的接触面积，但因  $\text{AlCl}_3$  络合物为悬浮液，而且长期在高温下使用，会生成树脂状物而造成堵塞，使气速受到限制，严重影响正常生产。实践证明，采用结构简单的鼓泡式反应器是较为适宜的。由于烷基化产物与  $\text{AlCl}_3$  络合物两者的比

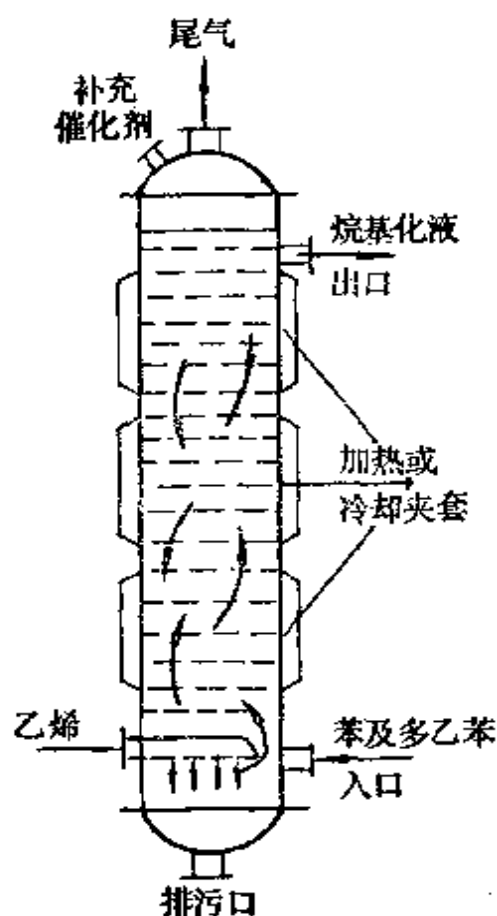


图16-2 鼓泡反应器  
工作状态示意图

重差不大，因此借助鼓入气泡的办法，就足以使络合物在整个反应区域内都有一定的浓度，并能比较均匀地分布，而且由鼓泡产生的剧烈搅动，使通入的乙烯与反应液获得充分的接触，故它的生产能力也是比较高的。鼓泡反应器的结构示意图如图16-1。有关鼓泡反应器的工作情况，简要说明如下：

### 1. 通入乙烯的速度

通入乙烯速度的快慢决定着鼓泡反应器的生产能力。但速度过快，吸收不完全，使反应尾气中乙烯含量增高，烷基化液也可能带走一部分  $\text{AlCl}_3$  络合物。一般烷基化的

完全程度，常以尾气中乙烯的含量来衡量，选择适宜的气速时，应使尾气中的乙烯含量较低为原则。根据试验证明，当反应温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 的气体线速度不超过 $0.06$ 米/秒时，尾气中的乙烯含量很低，反应液也不会带走  $\text{AlCl}_3$  络合物，但在实际生产中，为了提高设备的生产能力，一般宁愿选取  $0.12\sim 0.18$  米/秒的较高线速，而把带出的  $\text{AlCl}_3$  络合物经沉降分离后再返回反应器中。乙烯速度对苯烷基化的影响见表16-3的数据。

表16-3 乙烯速度对苯烷基化的影响( $\text{AlCl}_3$ 用量9%；  
苯：乙烯 = 2~2.2)

温度 $^{\circ}\text{C}$	乙烯线速 米/秒	尾气中乙烯含量 分子%	烷基化物的组成，分子%		
			苯	乙苯	多乙苯
60	0.017	32~62	66.0	26.6	7.4
80	0.017	10~14	63.8	28.9	7.3
80	0.051	51~54	63.1	29.6	7.3
100	0.017	2~3	64.2	28.6	7.2
100	0.051	7~8	62.8	29.2	8.0

从表中数据可以看到，在 $60^{\circ}\text{C}$ 时，反应进行得很不完全，尾气中的乙烯含量高达60%以上，大部分乙烯未被吸收。在 $80^{\circ}\text{C}$ 时，只有在较低线速下反应才进行得好，提高线速将使乙烯的吸收变得很差。当反应温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 时，不仅乙烯基本上都被吸收，而且反应也很完全，所以在实际生产中，多在 $100^{\circ}\text{C}$ 温度下进行烷基化反应。

## 2. 反应热的移出

乙烯与苯的烷基化过程是放热反应，其反应热为 $-\Delta H_{298} = 27.2$ 千卡/克分子乙苯。鼓泡反应器热量的移出方法，主要是依靠苯的蒸发来完成。苯蒸气随尾气离开反应器后，经冷凝器冷凝成液体，再回到反应体系中。

图16-2所示反应器外面的夹套，主要是在开工时用水蒸气加热反应液，使之达到反应所需的温度，或是在反应过程中



温度过高时，通入冷水进行冷却。

#### (四) 液相烷基化反应的工艺流程

液相烷基化法生产乙苯的工艺流程如图16-3所示。

纯度90%以上的乙烯和99%干燥过的苯经Π形管通入烷基化鼓泡式反应器，反应器的外壳为钢制，内衬耐酸防腐层（用酚醛树脂和呋喃树脂或用耐酸粘合剂砌成石墨防腐层）。 $\text{AlCl}_3$ 络合物及多乙苯与苯一同送入反应器，并按苯核与乙基的分子比为1.6~1.8的标准来确定苯、乙烯和多乙苯的加入量。 $\text{AlCl}_3$ 络合物（以 $\text{AlCl}_3$ 计）按加入苯重量的5%加料。通常在开工运转正常后，可不再以 $\text{AlCl}_3$ 络合物的形式加入，而是将粉状 $\text{AlCl}_3$ 借乙烯气体直接压入反应器内即可。

乙烯原料的纯度应在90%（体）以上，含有乙炔是有害的，含量高时能引起强烈聚合，故必须限制在0.5%以下。对苯的要求是除去含有的水分，如果含水多，不仅消耗了 $\text{AlCl}_3$ ，而且水解生成的氢氧化铝会造成管道的堵塞。但在配制 $\text{AlCl}_3$ 络合物时，又需要加入少许的水，使与 $\text{AlCl}_3$ 作用放出 $\text{HCl}$ ，以促使 $\text{AlCl}_3$ 络合物的形成。在美国工厂的实际生产中，所需的 $\text{HCl}$ 常以氯乙烷的形式加入，这样就可避免因加水过量造成麻烦。

烷基化产物从反应器上部引出，因为反应时有强烈的气体搅动，故被引出的反应产物中，带出一定量的 $\text{AlCl}_3$ 络合物，必须把它回收，为此将反应物料送入沉降槽，因络合物不溶于芳烃而且比重较大，很快就分离出来沉于槽底，返回反应器重新使用。除去催化剂后的粗烷基化物，经冷却器冷至40℃，然后进入水解塔，用水将残存的 $\text{AlCl}_3$ 分解，使之形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{HCl}$ 而被除掉。水解塔中的用水量一般为进料苯量的1.5倍。水解处理后的烷基化产物由水解塔顶部出来入沉降槽。进一步分出少量水分后，送往烷基化液贮槽。水解塔底部的水层入沉降槽，分出的少量烷基化物也送往烷基化液贮槽。

从反应器顶部出来的尾气是未起作用的乙烯和惰性气体，



并带有一定量的苯蒸气，这些苯蒸气在冷凝器中被冷凝成液体后，进入分离器，经分出少量水分而返回反应器。惰性气体及少量未被冷凝的苯蒸气，送至二乙苯洗涤塔，用二乙苯来吸收苯将其回收。这一部分二乙苯及苯与由分离器得到的苯汇合一起，回到反应器。离开二乙苯洗涤塔的惰性气体，最后进入水洗塔，将其中含有的少量HCl气除掉后经阻火器放空。

用泵将贮槽中的烷基液打至混和器，与由碱液槽送来的15~30%NaOH液，在混合器内充分混和，将少量的HCl中和掉，使烷基化液的pH值达到7~9。混合液从混合器出来后，在油碱分离器中将废碱液分出，回到碱液槽循环使用；当NaOH液的浓度低于5%时，更换一次。

充分中和后的烷基化液用泵送往精馏分离工段进行产品提纯。油层沉降槽、水层沉降槽、及烷基化液贮槽的水相，经过污水处理符合国家规定的排放标准后，放到公共下水系统。应予指出的是，自鼓泡反应器开始，直至混合器为止，所有的设备和管道都需要有防腐蚀措施。

精馏分离系统由三个串联的精馏塔组成。粗烷基化液经预热到105℃后进入第一个苯精馏塔，该塔有50块塔板（国内多采用浮动喷射式结构），塔顶温度83℃，压力保持0.1公斤/厘米<sup>2</sup>（表压），回流比为1；塔釜温度155℃，压力0.25~0.50公斤/厘米<sup>2</sup>（表压）。在上述操作条件下进行分离，可从塔顶得到99%以上纯度的苯，重新用作烷基化的原料。釜液进入第二个乙苯精馏塔，该塔由50块浮阀式塔板构成；塔顶操作条件为温度139℃，压力0.01公斤/厘米<sup>2</sup>（表压）回流比2.5；塔釜条件为温度178℃，压力0.25~0.3公斤/厘米<sup>2</sup>（表压）；从塔顶馏出纯度达99.5%以上的乙苯。釜液的组成大部分是二乙苯，送入第三个二乙苯精馏塔，该塔一般多采用填料塔，填料高度约7米，减压操作，塔顶绝对压力为25毫米汞柱，温度130℃，回流比为1。塔底绝压为200毫米汞柱，釜温180℃。塔顶馏分主要是二乙苯并含少量乙苯，重新返回反应器。釜液为多乙苯

及少量焦油，可送入蒸发器将多乙苯蒸出，残留焦油自蒸发器下部排出。

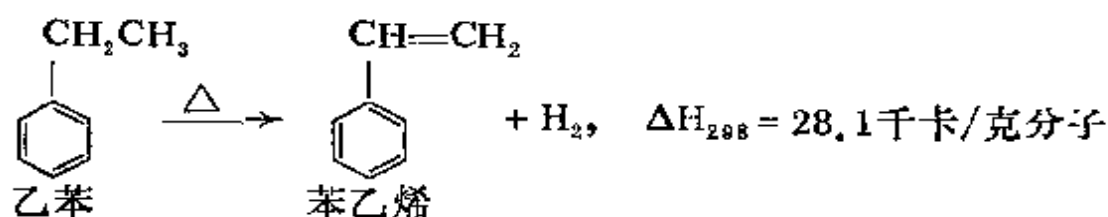
### (五) 气相烷基化法

气相烷基化法由于没有找到一种象  $AlCl_3$  络合物这样活泼的催化剂，致使在实际生产中不如液相法普遍。但有一种称为 *Alkar* 法是专为低浓度乙烯的烷基化反应而设计的〔1〕。本法的特点是可取 2 ~ 5 % 浓度的乙烯为原料，用三氟化硼与过渡金属的氟化物如氟化铁及氟化氢的混合物或用三氟化硼促进的无水  $\gamma$ -氧化铝作催化剂。反应条件是：温度  $150 \sim 250^\circ C$ ，压力  $25 \sim 35$  公斤/厘米<sup>2</sup>。原料气中含有的乙烯能够完全被反应，而且乙苯产品的纯度可以高达 99.9%。国外已有工厂采用此法生产〔2〕。

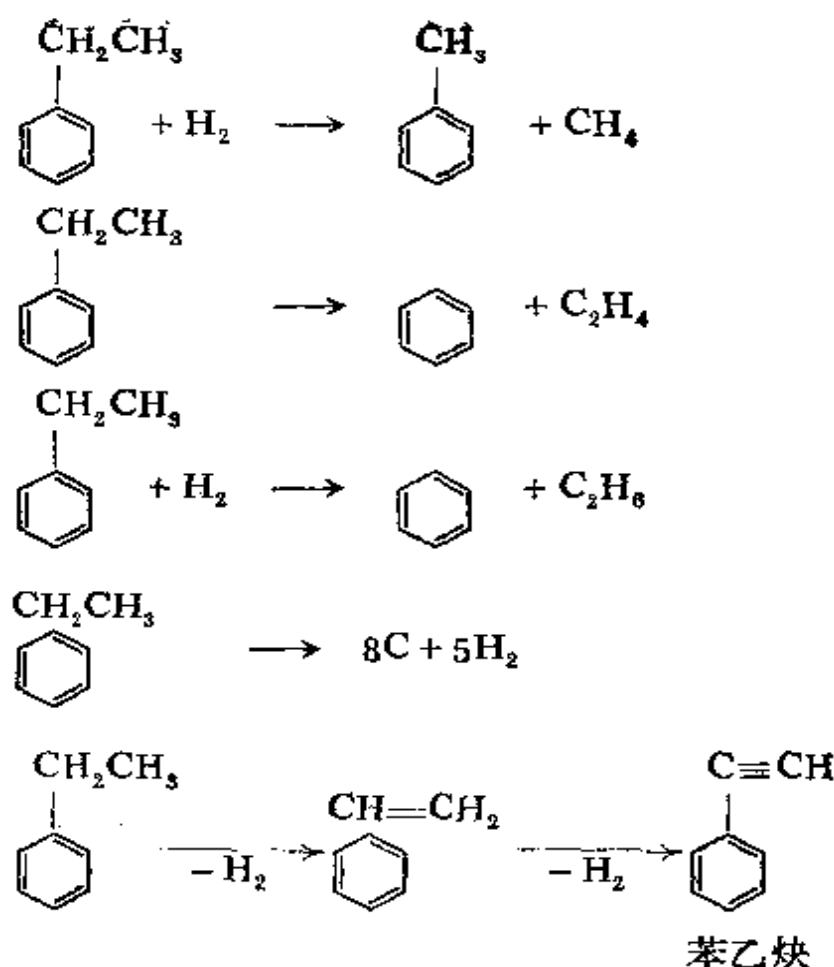
另一种称为莫比尔-巴德格 (*Mobil-Badger*) 气相烷基化的方法〔3〕是采用晶态硅酸铝沸石作催化剂。反应条件为：温度  $420^\circ C$ ，压力  $15 \sim 20$  大气压，乙烯转化率为  $80 \sim 90\%$ ，乙苯产率可达  $98 \sim 100\%$ 〔4〕。此法目前已由美国扩展到欧洲地区，很有发展前途。

## § 4 苯乙烯的生产

在一定条件下使乙苯发生脱氢反应就生成苯乙烯。乙苯的脱氢作用是一个吸热过程，同时又是分子数增多的反应，故高温和低压对脱氢反应的平衡是有利的。它的主反应如下：



但以下一系列的副反应也是无法避免的：



此外还发生能形成高分子化合物的聚合反应，生成的聚合物有聚苯乙烯及对称二苯乙烯的衍生物等。现对乙苯脱氢的有关问题简单讨论如下。

### (一) 乙苯脱氢的热力学及动力学

乙苯脱氢与其它脱氢反应一样，其平衡常数随温度升高而增大，但副反应的平衡常数增加更快，因此从避免副反应的角度看，应在低温下进行为宜。但是低温脱氢不仅反应速度慢，同时平衡产率也低，因此必须选用适当的催化剂，使脱氢过程加速。对于压力的影响来说，因脱氢反应时体积增加，降低压力有利于反应的进行。但是工业生产中在高温、低压下进行操作是比较困难的。因此，通常多采用水蒸气稀释的办法来降低产物的分压。这种方法还能抑制副反应的发生，使催化剂由于积炭而造成的暂时失活恢复活性。若用过热水蒸气还可供给

脱氢所需的部分热量。温度和压力对乙苯平衡转化率的影响如图16-4所示。从图中可以看到，在600°C和1大气压的条件下，乙苯的平衡转化率只有40%，而在0.1大气压的低压下，平衡转化率高达85%。升高温度可以提高乙苯脱氢的转化率，但副反应的平衡转化率增加更快。而且若温度太高，生成的苯乙烯将会进一步脱氢而形成苯乙炔，故温度也不能过高。实践证明，乙苯的脱氢反应以不超过600°C为宜。

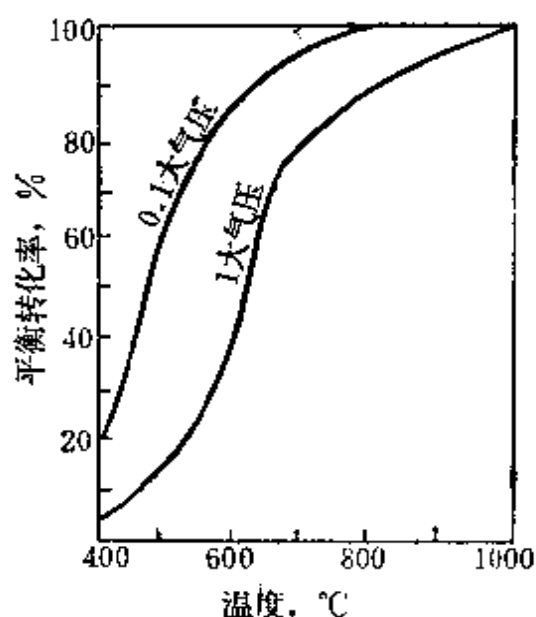


图16-4 乙苯脱氢时温度和压力对平衡转化率的影响

到目前为止，对乙苯脱氢反应的动力学研究还是很不充分的，因反应速度的规律与催化剂及反应条件有关，不同的催化剂及反应条件，其影响也不同。换言之，在特定条件下得到的反应速度方程式，不能任意用于其它不同的情况，而有其一定的局限性。

为了便于讨论问题，今以氧化锌系催化剂为例加以说明。

在该特定条件下主副反应的速度方程式为：

#### 1. 乙苯脱氢生成苯乙烯的速度方程式

$$r_s = k_1 \left( p_E - \frac{p_S \cdot p_{H_2}}{K_1} \right)$$

式中  $r_s$ ——生成苯乙烯的反应速度，以克分子苯乙烯/克催化剂·时的量纲来表示；

$k_1$ ——反应速度常数，克分子乙烯/克催化剂·大气压·时；

$K_1$ ——生成苯乙烯的平衡常数，大气压；

$p_E$ 、 $p_S$ 、 $p_{H_2}$ ——分别为乙苯、苯乙烯和氢的分压。

根据实验结果得:

$$\lg k_1 = \frac{-11,370}{4.575T} + 0.833$$

## 2. 乙苯脱烷基生成苯及乙烯的反应速度方程式

$$r_b = k_2 p_E,$$

$$\lg k_2 = \frac{-50,800}{4.575T} + 9.13$$

式中  $r_b$ ——乙苯脱烷基生成苯的反应速度, 克分子/克催化剂·时;

$k_2$ ——脱烷基的反应速度常数, 克分子/克催化剂·大气压·时。

## 3. 乙苯生成甲苯的反应速度方程式

$$r_T = k_3 p_E \cdot k_{H_2},$$

$$\lg k_3 = \frac{-21,800}{4.575T} + 2.78$$

式中  $r_T$ ——生成甲苯的反应速度, 克分子甲苯/克催化剂·时;

$k_3$ ——生成甲苯的反应速度常数, 克分子甲苯/克催化剂·大气压·时。

反应温度为 600°C 时各主副反应的速度常数及平衡常数值分别为:

	反应速度常数	平衡常数
乙苯 → 苯乙烯	$k_1 = 1.04 \times 10^{-2}$	$K_1 = 0.25$
乙苯 → 苯	$k_2 = 2.33 \times 10^{-4}$	$K_2 = 2.0$
乙苯 → 甲苯	$k_3 = 2.22 \times 10^{-3}$	$K_3 = 42.0$

可以看到, 虽然生成苯乙烯的平衡常数值要比副反应的小得多, 但是在有效催化剂的存在下, 仍能导致乙苯朝着苯乙烯的反应进行, 并使生成苯乙烯的反应速度常数为生成苯的45倍, 生成甲苯的5倍, 充分说明了选用优良催化剂的重要性。

## (二) 催化剂的选择

乙苯的脱氢反应一般要在 $540\sim 600^{\circ}\text{C}$ 高温下进行,因此选取的催化剂,除了脱氢活性高和选择性能好的要求外,还应该对热和水蒸气有着高的稳定性和较长的使用寿命。

最早用于脱氢的催化剂是氧化锌系三组分复合物,其组成为:  $\text{ZnO}50\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_340\%$ ,  $\text{CaO}10\%$ 。这种催化剂的活性较难持久,反应温度即使由 $600^{\circ}\text{C}$ 提高到 $650^{\circ}\text{C}$ 以上,苯乙烯的产率也不够理想。其后经过改进,并添加了助催化剂,效果有所改善,其代表性的组成如: (i)  $\text{ZnO}77.4\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_37.6\%$ ,  $\text{CaO}9.4\%$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_42.8\%$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_42.8\%$ ; (ii)  $\text{ZnO}85\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_33\%$ ,  $\text{CaO}5\%$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_73\%$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_42\%$ ,  $\text{KOH}2\%$ 。

以后又发表了铁系催化剂。该系催化剂的活性高,可以自行再生,使用寿命长达 $1\sim 2$ 年,对热和水蒸气都很稳定,因此在工业生产中广泛被采用。其典型组成大致有三种: (i)  $\text{Fe}_2\text{O}_393\%$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_35\%$ ,  $\text{KOH}2\%$ ; (ii)  $\text{Fe}_2\text{O}_390\%$ ,  $\text{CrO}_34\%$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_36\%$ ; (iii)  $\text{Fe}_2\text{O}_380\%$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_711.4\%$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_36.2\%$ ,  $\text{CuO}2.4\%$ 。

目前我国采用第三种氧化铁系催化剂,活性高、选择性能好,使用寿命可达2年以上。采用这种催化剂时的最宜反应温度为 $550\sim 580^{\circ}\text{C}$ ,单程转化率 $38\sim 40\%$ ,产率达 $90\%$ 以上。

由于乙苯脱氢的关键在于催化剂的活性及其选择性能,因此各国对催化剂性能的改进作了大量的研究,特别着重于单程转化率和选择性能的提高,其中对于新型的氧化铁系催化剂,研究得尤其详尽。已经获得成果的有以下几方面:在用碱促进及氧化铬稳定的氧化铁催化剂中添加  $\text{ZnO}$ 或 $\text{CuO}$ ,能大大改善它的催化活性<sup>[5]</sup>;加有氧化镍及氧化钴的铁系催化剂能促使 $\text{CO}_2$ 转变成 $\text{CH}_4$ ,并使平衡朝着生成苯乙烯的方向移动<sup>[6]</sup>;虽然早期的研究工作中曾报导氯化物对催化剂具有毒性作用,但



实践证明，少量氯化物的存在能抑制甲苯副产物的生成〔7〕，选用活性炭及氧化铝作为氧化铁催化剂的组成〔8〕，加入氧化镁能提高催化剂的活性及机械强度〔9〕，将催化剂在600℃左右进行预加热处理能改善催化剂的活性及选择性能〔10〕等。文献中对上述两类催化剂的制备方法也报导了一些改进的细节〔11, 12〕。

### (三) 反应器的类型

乙苯脱氢是一个强烈的吸热反应，根据供热方式的不同，可将反应器分为两类：一类是列管式固定床等温反应器，管内装催化剂，管间走烟道气，脱氢所需的热量，除部分由稀释水蒸气供给外，其余由烟道气提供，将反应物加热至规定的温度。另一类称绝热反应器，脱氢所需的热量都由稀释过热蒸汽的显热提供，不另用烟道气或其它热源加热。这两种反应器从结构上来比较，绝热反应器要简单得多，检修也方便得多，而且只需少量贵重的耐热特殊合金材料，反应器的生产能力大，在这一点上绝热反应器比较优越；但从能量消耗方面来看，绝热反应器消耗的蒸汽量几乎是等温反应器的两倍，而且还需要将其过热至720℃左右的高温，反应温度先高后低，从开始时的大约630℃，降至最终的530℃左右，难以保持均一，苯乙烯的产率也稍低，这些方面似乎又不如等温反应器。这两种反应器的主要指标对比，如表16-4所示。

从表中数据可以看到，这两种反应器各有优缺点，目前在工业生产中都有采用。下面分别加以讨论。

#### 1. 等温反应器

列管式固定床等温反应器由耐热钢衬以铜锰合金的特殊钢材制成的管束组成，管内装催化剂，管束外部用烟道气加热，其结构如图16-5所示。

等温反应器的操作条件为：水蒸气对乙苯的重量比为1：1.0~1.5，反应温度在最初装入新鲜催化剂时保持580℃，经

表16-4 两种反应器的操作指标比较表

指标项目	等温反应器	绝热反应器
乙苯与水蒸汽的重量比	1:1~1.5	1:2.6
粗苯乙烯的组成, %(重)		
苯乙烯	40.0	37.0
乙  苯	58.2	61.1
苯	0.5	0.6
甲  苯	1.0	1.1
焦  油	0.3	0.2
乙苯转化率, %(分子)	40~45	35~60
苯乙烯产率, %	95	91.5~93.5
反应器的生产能力, $\frac{\text{公斤苯乙烯}}{\text{米}^3\text{催化剂}\cdot\text{时}}$	210	650~675
反应温度, °C	580	630~530

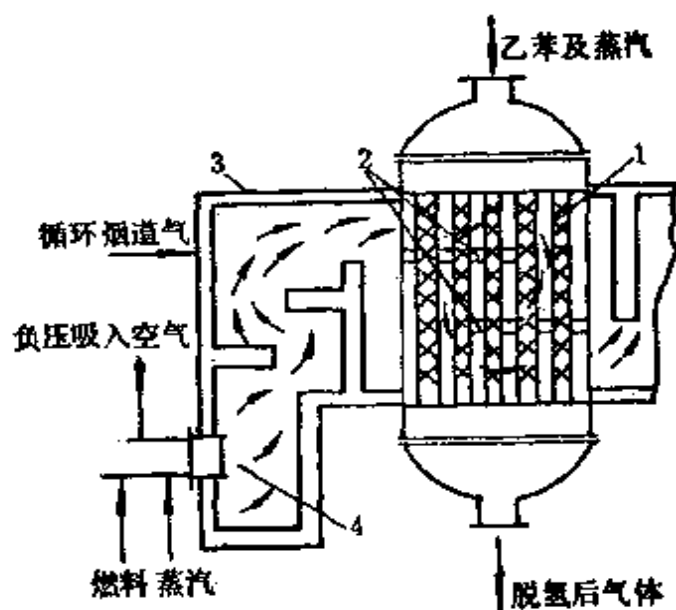


图16-5 乙苯脱氢等温反应器

1—内装催化剂特殊钢管；2—圆缺挡板；3—耐火砖砌成的脱氢炉；4—燃烧火嘴

使用一年后活性有所下降，温度上升到 615°C。乙苯转化率 40~45%，苯乙烯产率约为 92~95%。所得粗苯乙烯（工厂常称为炉油）的重量组成为：苯乙烯 40%；乙苯 58.2%；苯 0.5%；甲苯 1.0%；焦油 0.3%。

乙苯脱氢等温反应的工艺流程如图16-6所示。130°C的乙苯蒸气和配料水蒸气，经第一预热器被热至300°C左右，然后进入换热器与由脱氢反应器出来近600°C的反应产物进行换热，原料气的温度经预热及换热后达到470°C左右，再入第二预热器，继续升温至530°C，最后进入脱氢反应器，在580~600°C的温度下进行脱氢反应。为了充分利用烟道气的热量，将脱氢反应器、第一预热器及第二预热器都装置在用耐火砖砌成的脱氢炉内，以减少热的损失。从脱氢反应器出来的气态产物，先经换热器换热，再入冷凝器冷凝，然后将尾气放空。通常尾气在放空前，多再用冷冻盐水冷凝一次，以便进一步回收所含的苯。尾气中含有80%的 $H_2$ ，10~12%的 $CO_2$ 及少量的 $C_2H_4$ ，可用作气体燃料。凝液流入粗苯乙烯贮槽，添加阻聚剂后送往精馏工段进行苯乙烯的分离。

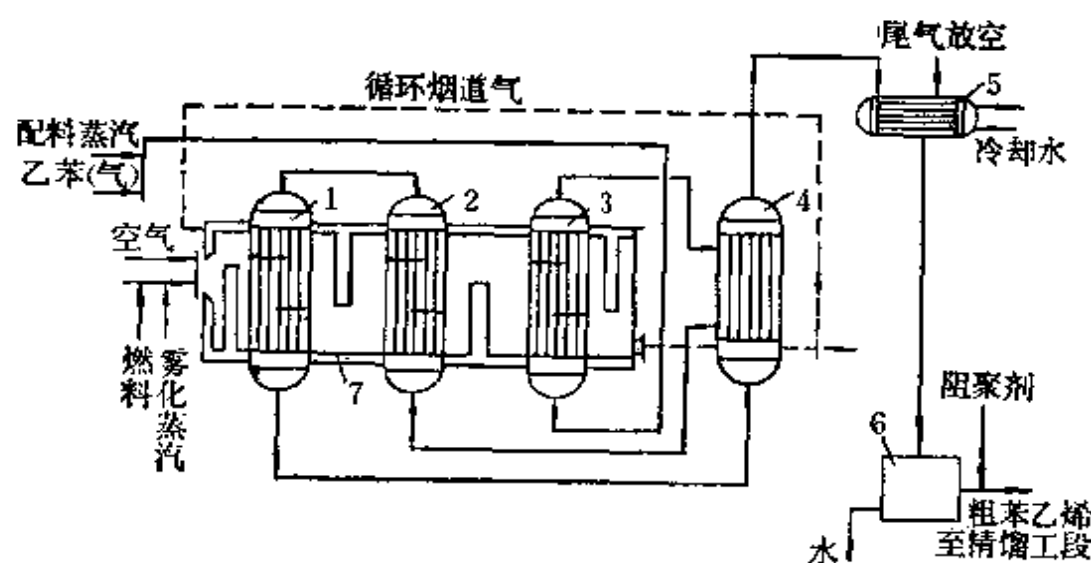


图16-6 乙苯脱氢等温反应工艺流程示意

1—脱氢反应器；2—第二预热器；3—第一预热器；4—换热器；5—冷凝器；6—粗苯乙烯贮槽；7—乙苯脱氢炉

在烟道气系统中，是新产生的烟道气与循环烟道气混合使用，以调节烟道气进入脱氢反应器上部入口处的温度为750~770°C，这样可保证反应的温度接近585°C，进入第二预热器的

烟道气温度为 $610^{\circ}\text{C}$ ，离开时的温度为 $550^{\circ}\text{C}$ ，而最终离开第一预热器的温度约为 $400^{\circ}\text{C}$ 左右。用过的烟道气一部分循环，一部分放空，返回循环系统的烟道气温度约为 $200^{\circ}\text{C}$ 。

## 2. 绝热反应器

这类反应器的特点是，由于反应在高热下进行，故反应室必须加强保温，用耐火砖衬里，并在最里层衬以耐热合金钢板以防漏气。为了减少反应器的热损失，采用了良好的绝缘层。它是由两层绝热砖和中间一层保温灰构成的，反应器外表面复以铁皮。

绝热反应器的操作条件如下：乙苯与水蒸气的重量比为 $1:2.6$ ，乙苯与 $710^{\circ}\text{C}$ 的过热水蒸气混合后，从反应器的下部进入器内，入口处的温度 $630^{\circ}\text{C}$ ，出口处的温度约降至 $530^{\circ}\text{C}$ ；乙苯转化率 $35\sim 40\%$ ，苯乙烯产率比等温反应器得到的略低，约为 $90\sim 92\%$ 。所得粗苯乙烯的重量组成大致是：苯乙烯 $37.0\%$ ；乙苯 $61.1\%$ ；苯 $0.6\%$ ；甲苯 $1.1\%$ ；焦油 $0.2\%$ 。

绝热脱氢反应的工艺流程如图16-7所示。

乙苯与水蒸气以 $1:2.6$ 的重量比进行配料，水蒸气总量的

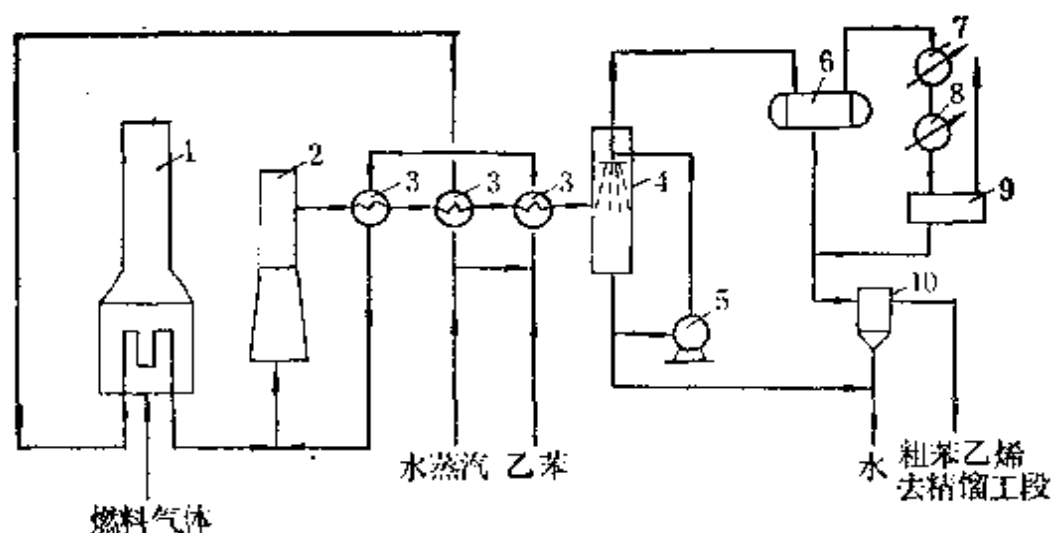


图16-7 乙苯脱氢绝热反应工艺流程示意

1—蒸汽过热炉；2—反应器；3—换热器；4—急冷装置；5—循环泵；  
6—冷凝器；7—水冷器；8—冷冻盐水冷凝器；9—回收装置；10—油  
水分离器

90%经换热器升温到385°C左右后进入水蒸气过热炉,在这里蒸汽被过热至720°C,其余10%的水蒸气与加料乙苯一起经换热器与反应器出来的热反应产物两次进行热交换而被加热到520°C。将上述两股物料在催化床进口处合并后,一同进入反应器中进行脱氢反应,物料在催化床近处合并的目的是为了尽可能减少乙苯的热解。乙苯混合气的脱氢反应在530~630°C及稍高于常压的条件下进行,停留时间约为0.5秒。反应产物从反应器出来后,经三个换热器及急冷器冷至400°C以下而进入冷凝器,在冷凝器中,大部分气体被冷凝而流入油水分离器,少量未被冷凝的反应产物及不凝气体(主要是氢及二氧化碳),再进入水冷器及冷冻盐水冷凝器,进一步回收残留气体中的苯乙烯,最后经回收装置将尾气放出。得到的油水混合物与冷凝器下来的流股汇合后一同流入油水分离器,分出的油层送往精馏工段进行苯乙烯的精制。

绝热脱氢反应消耗的蒸汽量比等温反应消耗的大得多,每生产1公斤苯乙烯需720°C的过热蒸汽7公斤,而等温反应时,只需2~3公斤/厘米<sup>2</sup>压力的蒸汽3.5公斤。此外绝热脱氢反应的乙苯转化率和苯乙烯产率也略低。为了改善绝热脱氢的生产工艺,近来也有采用多段绝热反应的,即将绝热反应器的床层分为许多小段,而在每段之间设有加热装置,也就是尽量使反应气体在每段催化剂层进口和出口的温度差减小。从理论上讲,段数分得愈多,则愈接近等温反应,但是段数太多,反应器的结构就将变得非常复杂,这样就使绝热反应器原有的优点也就不复存在了。实际上采用两段绝热反应已能收到良好的效果[13],乙苯的转化率可提高到50~65%,苯乙烯产率可达92.7~93.6%。国外有的工厂已采用此法进行生产[14]。

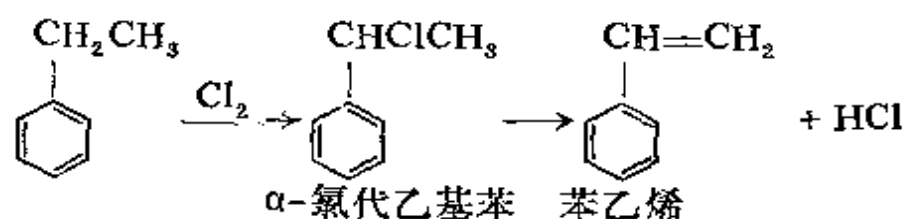
## §5 其它生产苯乙烯的方法

生产苯乙烯的方法,除了上述乙苯脱氢的工艺过程外,还

有很多其它的途径。但是目前大多数方法尚处于试验研究的阶段，技术上很不成熟；其中也有一些方法虽已实现了工业化生产，但经过一段实践之后，或是生产流程长、产率低，或是生产不安全，或是催化剂昂贵、成本过高等种种原因，失去了工业化的价值，终为乙苯脱氢的方法所取代。不过在一些新的生产工艺中，它们所具有的优点，还是很有实际意义的。现将几种比较有前途的方法简单介绍如下。

### 1. 乙苯氯化法

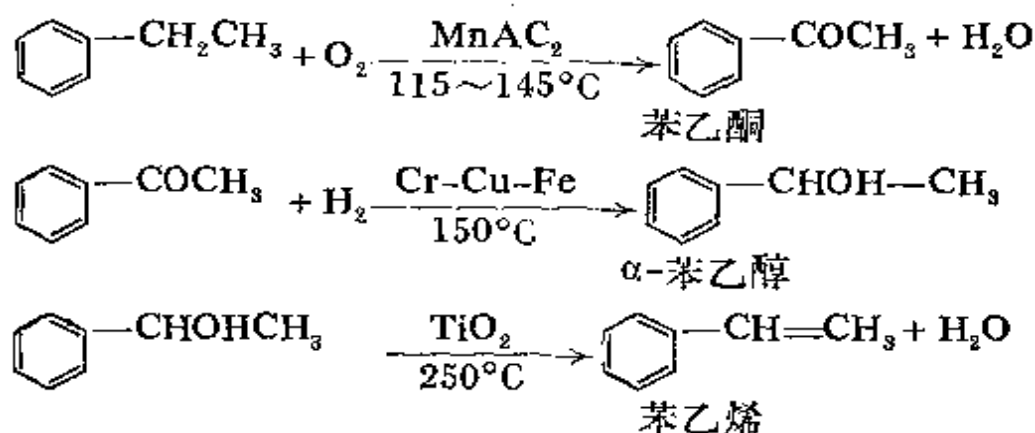
先将乙苯氯化生成 $\alpha$ -氯代乙基苯，然后脱去一分子氯化氢而制得苯乙烯，其主反应如下：



此法的主要缺点是要消耗大量的氯气，而且在整个生产过程中都遇到氯化氢的腐蚀问题，因此虽然该法能够避免分离乙苯与苯乙烯的困难，目前尚未在实际生产中应用。

### 2. 乙苯的氧化、还原、脱水法

借乙苯的氧化、还原、脱水法生产苯乙烯，即先将乙苯氧化成苯乙酮，然后进行氢化还原转变成 $\alpha$ -苯乙醇，最后使其发生催化脱水而制得苯乙烯，其反应式如下：

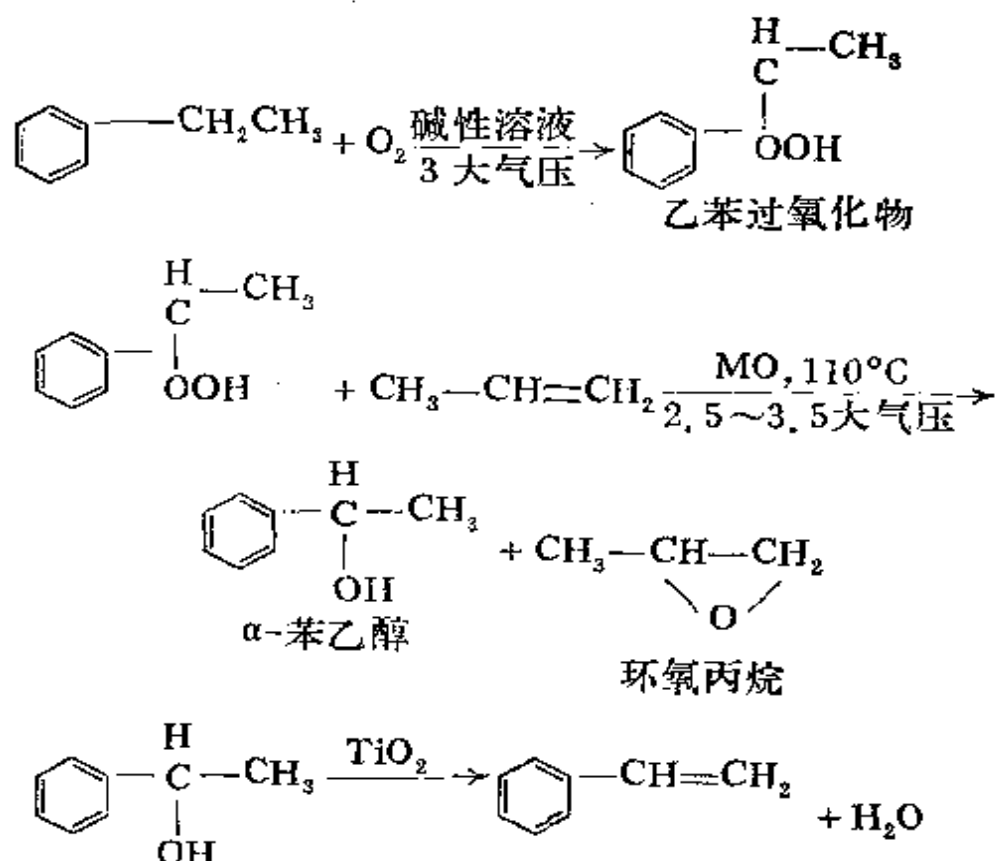


此法所得苯乙烯的产率为78~80%，略低于乙苯脱氢的产

率，其优点是分离精制比较容易，而且中间产品的价值很高，所以国外有些工厂也有采用此法生产的。

### 3. 乙苯与丙烯共氧化法

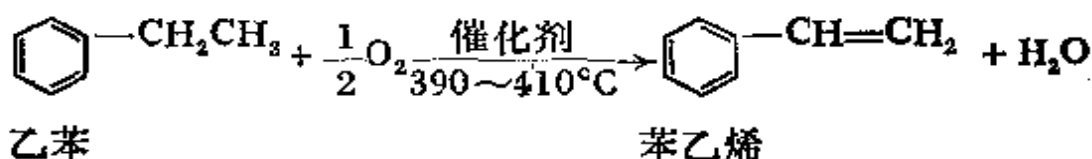
此法首先在碱性催化剂作用下，使乙苯进行液相氧化，形成乙苯的过氧化物，然后与丙烯发生反应，此时丙烯被氧化成环氧丙烷，而乙苯过氧化物则转变为 $\alpha$ -苯乙醇，再经脱水作用而得苯乙烯。其反应式如下：



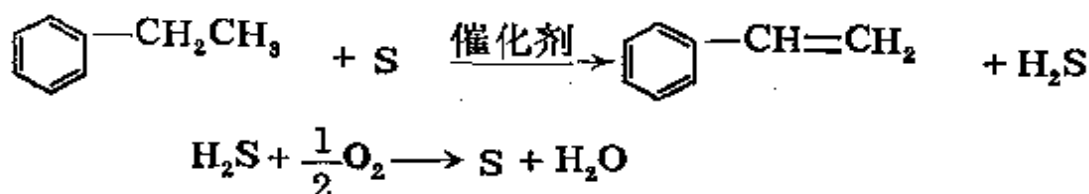
乙苯液相氧化成乙苯过氧化物的转化率为13%，选择性为84%。乙苯过氧化物与丙烯的环氧化反应，以乙苯过氧化物为基准的转化率51.2%，选择性86.7%。 $\alpha$ -苯乙醇脱水转化为苯乙烯的选择性为90%。这样以乙苯计的苯乙烯产率虽然只有65%，低于乙苯脱氢的产率。但由于同时还产生重要的有机化工原料环氧丙烷，全面平衡仍有工业化的价值。目前国外也有采用此法进行生产的。

### 4. 乙苯氧化脱氢法

本法是在催化剂和过热蒸汽的存在下，用空气作氧化剂，使乙苯发生氧化脱氢反应生成苯乙烯的方法。



从它的反应过程来看，这个方法是非常吸引人的，因为除了可以从乙苯直接生成苯乙烯外，还因为氧化脱氢是放热反应，氧化温度又较催化脱氢为低，如果转化率和工艺流程选择适当，反应热还可以用来产生蒸气。就这点来说，氧化脱氢法似乎比催化脱氢法优越。但事实上氧化脱氢是一个相当复杂的过程，既有平行反应，又有连串反应，甚至使产物全部变成二氧化碳和水。要想获得满意的结果，关键在于催化剂。科学工作者们已发表的氧化脱氢催化剂种类相当可观，其中较为重要的有：载在硅胶上的氧化镉<sup>[15]</sup>，氧化锗<sup>[16]</sup>，镉、铬、铈、钾的混合氧化物<sup>[17]</sup>，钼酸铵<sup>[18]</sup>，硫化钼<sup>[19]</sup>以及载在氧化镁上的钴、钼等<sup>[20]</sup>。这些催化剂大多尚不具备工业化的条件；研究得比较充分并已获得一定成果的催化剂是硫化钼，在脱氢过程中，以硫磺作为氢的接受体，由之生成的硫化氢，可氧化再生为硫磺重新使用。反应条件为：温度 370~535°C、压力 0.34~3.8 公斤/厘米<sup>2</sup>（绝压），反应时间 1~2 分钟。该过程为气相反应，主反应式及再生反应式如下：



## § 6 苯酚的生产——异丙苯法 的生产过程

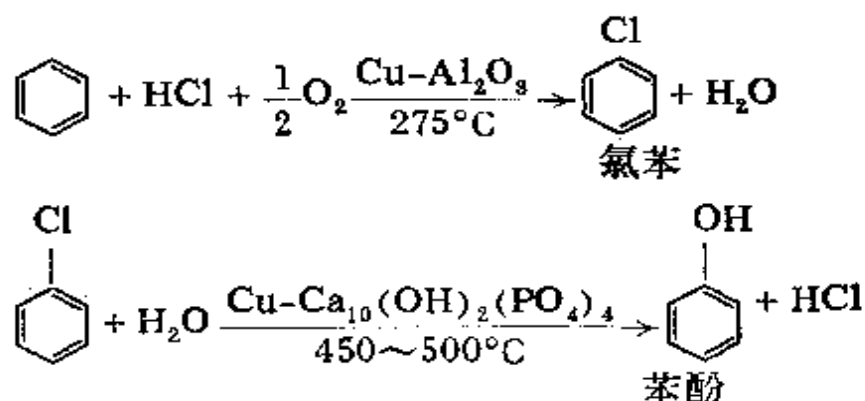
苯也大量用于苯酚的生产，其用量仅次于乙苯。苯酚为染料、医药、炸药、农药等工业制品的化工原料，特别是自从酚



醛塑料问世以后，由于这类高分子化合物价格低廉，易于加工，能够制成适于各种用途的产品，因此在工业上及日常生活中都获得广泛的应用。

苯酚最初只由煤焦油取得，随着化学工业的迅速发展，只依靠煤焦油的来源已不能满足实际的要求。第一个合成苯酚的方法首先在德国研究成功，它是先使苯与硫酸发生磺化作用生成苯磺酸 $C_6H_5SO_3H$ ，再用苛性钠或亚硫酸钠中和形成苯磺酸钠 $C_6H_5-SO_3Na$ ，然后将分离出的固体磺酸钠与熔融的苛性钠在 $300\sim 340^{\circ}C$ 温度下进行碱融作用，它能很快转变为酚钠 $C_6H_5ONa$ ，最后将反应产物投入沸水中，冷却分出副产的亚硫酸钠，于是通入 $CO_2$ 或 $SO_2$ 进行酸化而得苯酚。此法需要消耗大量的化学品，而且产率也不高，采用此法者甚少。

另一条以苯为原料的生产路线是通过氯苯的水解制成的。过程的第一步是先使苯在大约40°C及1%铁屑催化剂的存在下通入氯气进行液相氯代反应生成氯苯,继而在320~350°C及270大气压的条件下与15%苛性钠液进行水解转变成酚钠,再经酸化而得苯酚。此法曾作了如下的改进,即苯的氯代不用氯气而用空气与氯化氢的混合气,在275°C及铜-氧化铝催化剂存在下进行反应生成氯苯,然后以铜促进的磷酸钙作催化剂,与450~500°C的蒸汽进行水解反应而得苯酚和氯化氢,后者与空气混合后重新使用,其反应式如下:



此法的单程产率很少超过12%，大量原料气需要回收再用，因而动力消耗多，投资费用大，更由于操作温度高，催化剂活

性不稳定且易结炭，每隔4~8小时就要再生一次，影响了设备的生产能力。此外，反应液的强腐蚀作用也是一个严重的问题。因此，虽然此法具有产率高、副产物少，所用的原料只是苯和空气中的氧，基本上不需要其它化学品等优点，在实际应用中，不免受到一定的限制。

第三种以苯为原料的生产路线称异丙苯法是当前最具有工业意义的方法，大约有90%的苯酚是用此法制得的。此法不仅是生产苯酚最重要的方法，同时也是生产丙酮（异丙苯法得到的副产物）最有竞争能力的一种方法。此法的另一些优点是原料价廉易得，操作条件简单，便于连续化和自动化，而且基本上不存在腐蚀和污染问题<sup>[21]</sup>。下面重点介绍这个方法的生产过程。

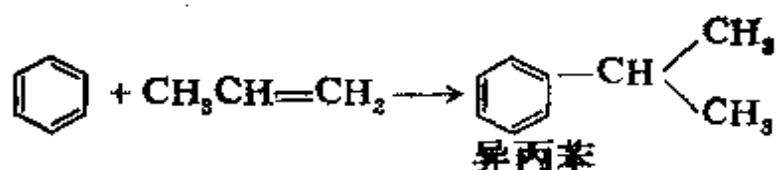
异丙苯法生产苯酚和丙酮的过程由三个部分组成：（i）苯与丙烯发生烷基化反应生成异丙苯；（ii）异丙苯过氧化反应生成过氧化氢异丙苯；（iii）过氧化氢异丙苯进行分解生成苯酚和丙酮。

## 一、异丙苯的合成

苯与丙烷的烷基化反应可用磷酸-硅藻土为催化剂的气相法，也可以采用以氯化铝络合物为催化剂的气-液相烃化法。后一法与液相生产乙苯的方法类似，用溶解在二异丙苯中的三氯化铝络合物作催化剂，使苯与丙烯在90~95℃温度下进行烷基化反应而制成。此法产率高，生产技术成熟，但腐蚀作用严重，需要大量特殊耐酸钢材，设备费用相当大。因此在现代化的新建工厂中，多已改用气相法生产。气相烷基化反应在200~250℃及27~40大气压的条件下进行，用载在硅藻土或浮石上的磷酸作催化剂，反应介质的腐蚀作用比液相法要缓和得多，除了几处特殊部位需要少量不锈钢外，其余部分都可用普通碳钢来制造，因此减少了设备投资的费用；而且此法的水、电等公用工程的消耗量大约节省了三分之一。此外气相法的产率非常高，以

苯计的异丙苯产率可达理论量的96~97%。

苯的丙基化反应式如下:



除了上述主反应外，还可能发生一系列的副反应，其中主要的有：苯与其它烯烃的烷基化反应；苯与丙烯生成二异丙苯或三异丙苯等多异丙基衍生物；丙烯自行聚合形成聚合物等。为了尽可能减少上述副反应，在原料的配比时苯应稍过量，同时尽可能除去丙烯中的其它烯烃（质量指标规定生成的乙苯及丁苯最多不超过200ppm）。

气相烷基化法合成异丙苯的工艺流程示意如图 16-8 所示。

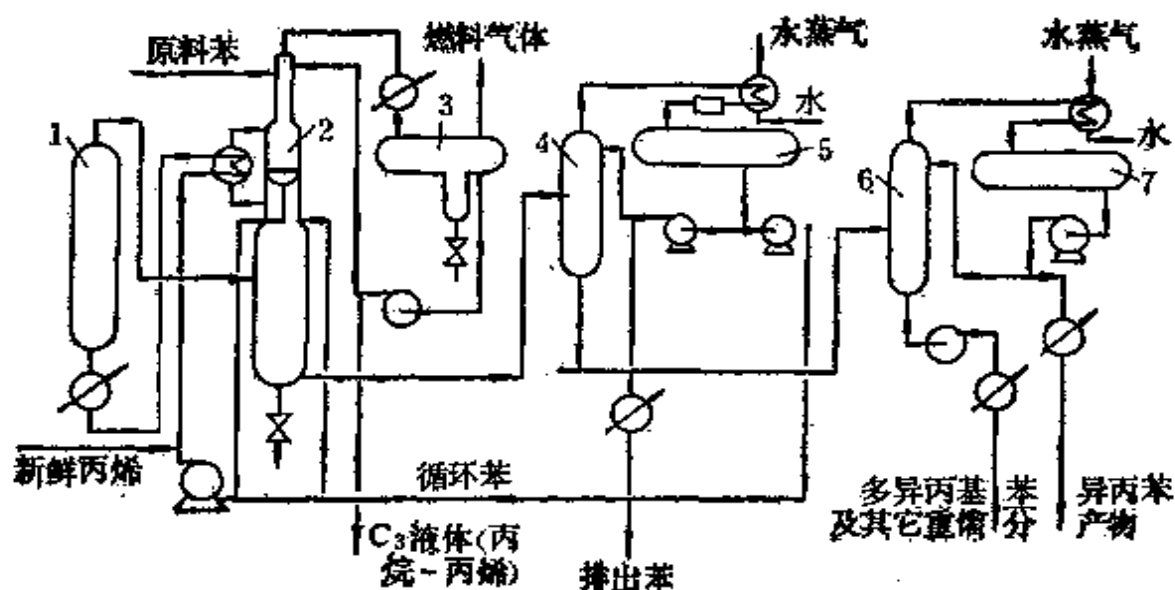


图16-8 气相法合成异丙苯工艺流程示意

1—第一反应器；2—第二异径反应器；3—分离器；4—初馏塔；5—苯冷凝器；6—异丙苯精馏塔；7—异丙苯冷凝器

新鲜丙烯原料与从分离系统返回的循环苯混合后，经换热器及加热器热至  $200^{\circ}\text{C}$  左右自底部送入反应器，在  $200\sim 250^{\circ}\text{C}$

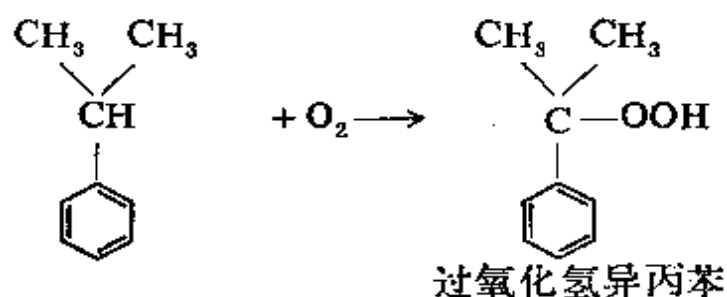
及27~40大气压的条件下进行反应；出来的反应气体再进异径反应器，并与上部下来的新鲜原料苯及部分循环丙烯进一步进行烷基化作用，使反应达到完全。反应产物从异径反应器的下部出来送至初馏塔进行组分分离；从反应器顶部放出的气体，主要是未作用的丙烯、丙烷及其它惰性物质，经冷凝后送入分离器，不凝气体从上部排出，用作燃料气，冷凝液放出一部分，以防止惰性物质的积累，其余用泵打回反应器循环使用。反应产物在初馏塔的顶部分出未作用的苯，经换热回收热量后，再经冷却器冷却而进入冷凝器，冷凝液的一部分作初馏塔的回流，另一部分排出系统外，以使苯的纯度保持规定的要求，其余返回反应器循环使用。初馏塔釜液送入异丙苯精馏塔，从塔顶蒸出异丙苯，经换热回收热量后进入冷凝器，所得冷凝液一部分用泵打回精馏塔作回流，其余部分为异丙苯产品。精馏塔釜液主要含二异丙苯、三异丙苯及丁基苯等高沸物，可根据具体情况加以处理。

这个流程具有以下几方面的特色：(i) 采用了由不同直径催化床组成的反应器，使反应物料获得好得多的混和，并大大减少了丙烯聚合物的形成；(ii) 不需要急冷装置，免除了原有急冷泵、输送管、分配器等有关的设备；(iii) 用闪蒸系统来代替旧设计中的脱丙烷再沸器，同时也改善了热交换的过程，提高了热回收的效率；(iv) 只在几个特殊的部位使用少量不锈钢，其它部分都用普通的碳钢材料，(v) 由于提高了反应过程和热回收的效率，使水、电等的消耗量减少了三分之一。基于上述的改进，副产物生成量少，异丙苯产率大、纯度高，生产成本低。以苯计的异丙苯产率可达理论量的96~97%，以丙烯计产率也达91~92%。因此在工业生产中广泛被采用。

## 二、异丙苯的过氧化反应

过程的第二步是异丙苯氧化成过氧化氢异丙苯，这是一个液相氧化反应，在90~110°C的反应温度下，异丙苯分子中的

$\alpha$ -氢原子非常容易氧化而生成过氧化氢物。



在实际生产中，氧化反应必须有所控制，不能使转化率超过30%，否则将不可避免地会发生不希望的副反应，或使过氧化氢发生过早的分解而导致生产效率的降低。为了尽可能防止上述副反应的发生，常在氧化物料中添加催化剂和分解抑制剂，它们通常是碳酸钙、碳酸钠等一些弱碱类，能够非常有效地抑制过氧化氢物的酸催化分解作用。常用的氧化剂是空气，使用充氧的空气效果更好，因为这样既可以提高氧化反应的速度，又可以减少惰性气体的处理量，降低尾气中异丙苯可能的损失。不过当采用富氧空气时，必须特别注意安全操作的问题，要严密控制反应温度及过氧化氢物浓度的变化，以防止在较高温度下，过浓的过氧化氢异丙苯发生剧烈分解，引起爆炸的危险。空气或氧的压力一般在1.5~3.5大气压之间。

氧化反应可在一个分成许多节的氧化塔中进行，也可在3~5个串联的反应器中进行；采用的反应温度为90~110°C。由于氧化反应是强烈的放热反应（ $-\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 27.7$ 千卡/克分子），须及时引出反应热，并根据氧化深度的不同，分区控制反应的温度。例如在第一个反应器中，异丙苯刚进料，氧化深度较浅，过氧化氢异丙苯的浓度低，可在110°C的最高温度下操作，以加速氧化反应的进行（见图16-9）。随着氧化程度的加深，过氧化氢物的浓度不断增加，氧化塔中的反应温度也要逐渐下降，最后一个氧化塔的过氧化氢物浓度最高，温度也应降至90°C的最低值。

氧化时的空气用量不宜过多，只要能满足氧化反应的需要

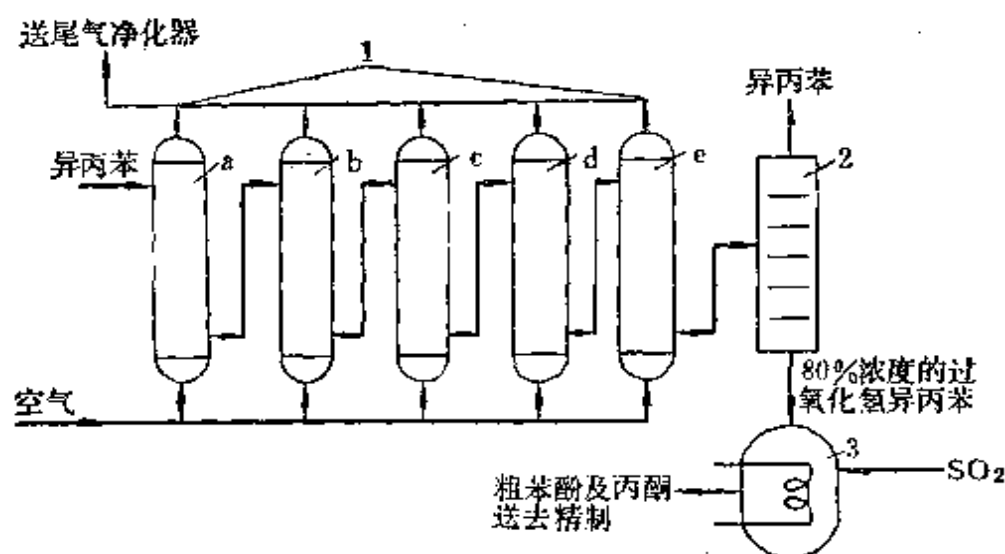
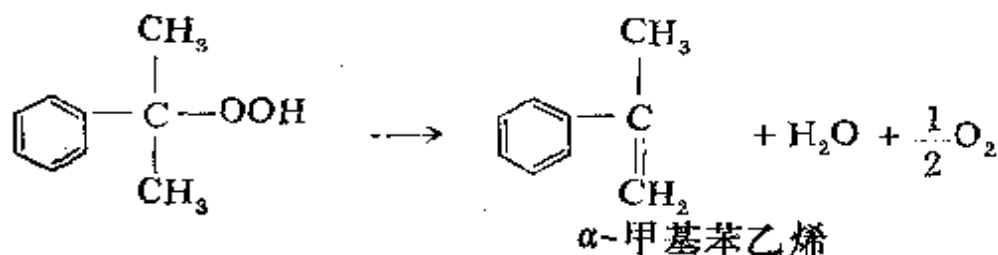
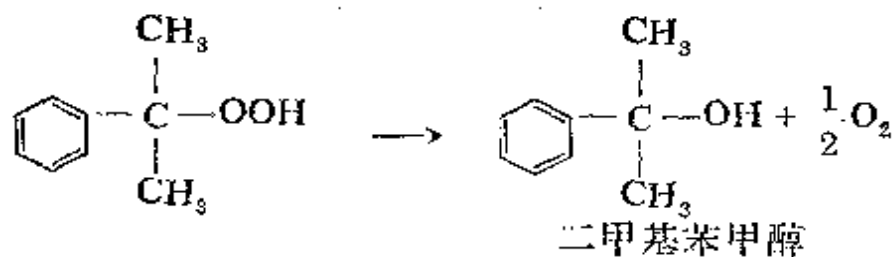


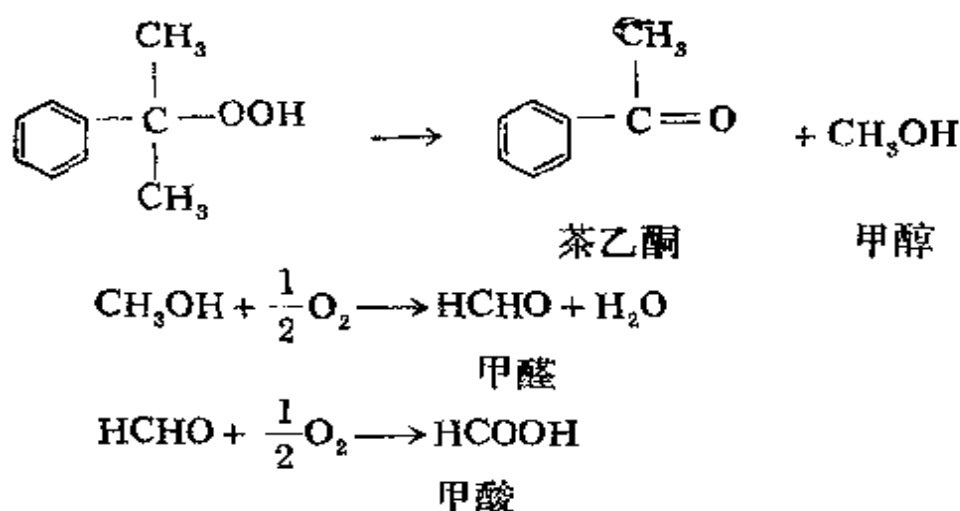
图16-9 串联氧化塔示意图

1—氧化塔组：a为110°C塔，b为105°C塔，c为100°C塔，d为95°C塔，e为90°C塔；2—异丙苯汽提塔；3—过氧化物分解器

量就可以了。在实际生产时，氧化尾气中的氧含量大致保持在5%左右即可。

过氧化氢异丙苯的热稳定性较差，受热后能自行分解，因此在氧化过程中，如温度控制不当，除了生成苯酚和丙酮的主反应外，还会发生许多副反应，生成的副产物主要有二甲基苯甲醇、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙酮以及由副产物生成的有机酸等，反应式如下：





这些副反应的发生，不仅使氧化液的组成复杂化，而且某些副产物还会对氧化反应起到抑制的作用。如有微量酚、醇及羧酸的存在，不仅会严重抑制氧化反应的进行，还能促使过氧化氢异丙苯的分解，故必须选择最适宜的温度条件以减低副反应。

氧化液的 pH 值也是影响氧化反应的重要因素之一。在氧化液中加入少量的碱对氧化反应是有利的，添加少量的碳酸钙或碳酸钠可以中和副反应生成的有机酸，减少了过氧化氢异丙苯的分解作用，并能抑制某些杂质对氧化反应的阻滞作用。氧化液的 pH 值一般保持在 3.5~5 之间。

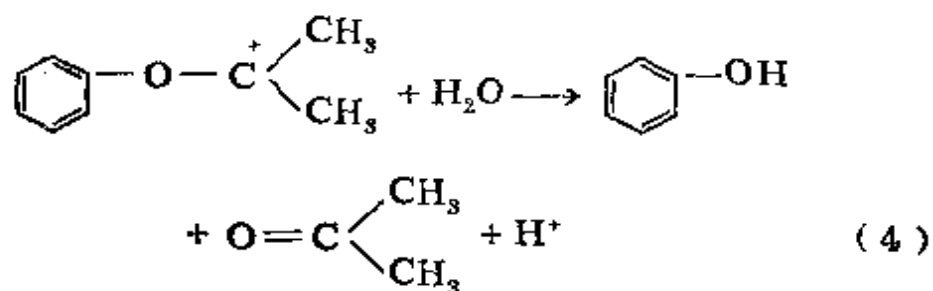
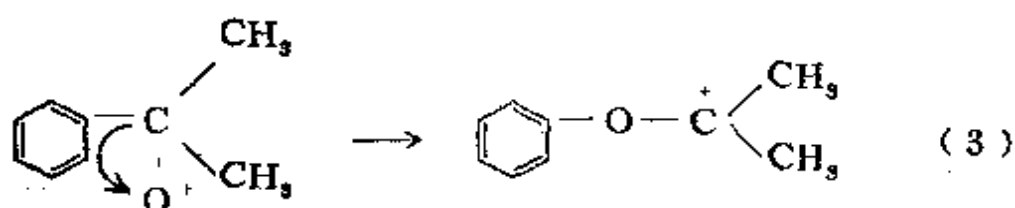
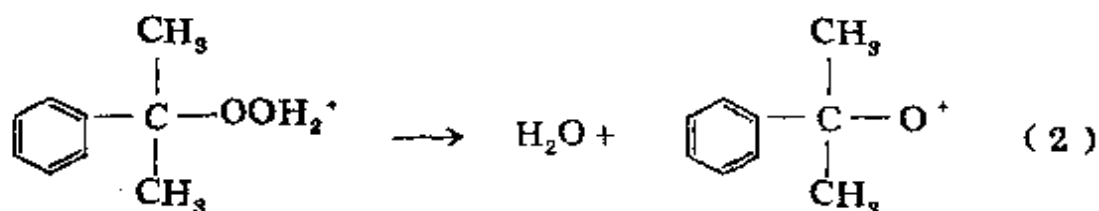
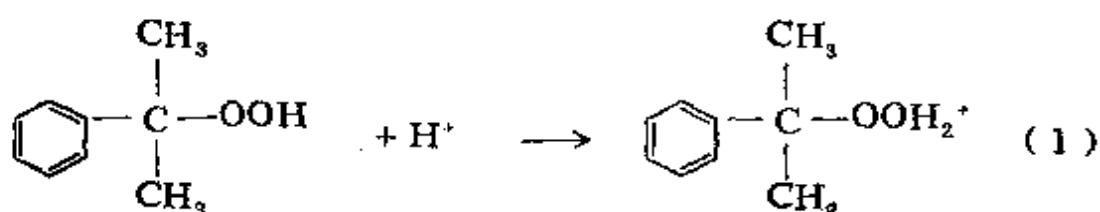
由氧化反应得到的氧化液为淡黄色透明液体，过氧化氢异丙苯含量为 25~30%，并含有不多于 2.5% 的杂质（二甲基苯甲醇、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙酮等）。在送去分解以前，需要预先加以纯化和浓缩，为此将稀氧化液导入汽提塔（或膜式蒸发器），在真空度为 750 毫米汞柱及不超过 95°C 的温度下，蒸出过剩的异丙苯，提浓到过氧化氢物含量为 80% 的浓液，然后进行下一步的分解。

### 三、过氧化氢异丙苯的分解

过氧化氢异丙苯的分解作用，一般在酸性催化剂的存在下进行，常用的催化剂有硫酸、磺酸型阳离子交换树脂和二氧化

硫等。当选用硫酸作催化剂时，简单易行，但酸性分解液中生成的硫酸盐，容易堵塞管道设备，影响正常生产，同时对设备的腐蚀作用也比较严重。采用阳离子交换树脂催化剂，可使副产物有所减少，提高了苯酚、丙酮等主产品的收率，并简化了分解液与催化剂的分离过程。但是为了延长树脂的使用寿命，氧化液必须先行水洗，然后进入分解反应器。二氧化硫对设备的腐蚀作用最小，而且催化性能也很好，只要加入少量就能使分解顺利进行，不过这是一种强刺激性的气体，使用时不象硫酸或树脂催化剂那样简单易行。

过氧化氢异丙苯的分解是一个强烈的放热过程（ $-\Delta H = 60.4$  千卡/克分子）。并属于离子型连锁反应。其反应式如下：

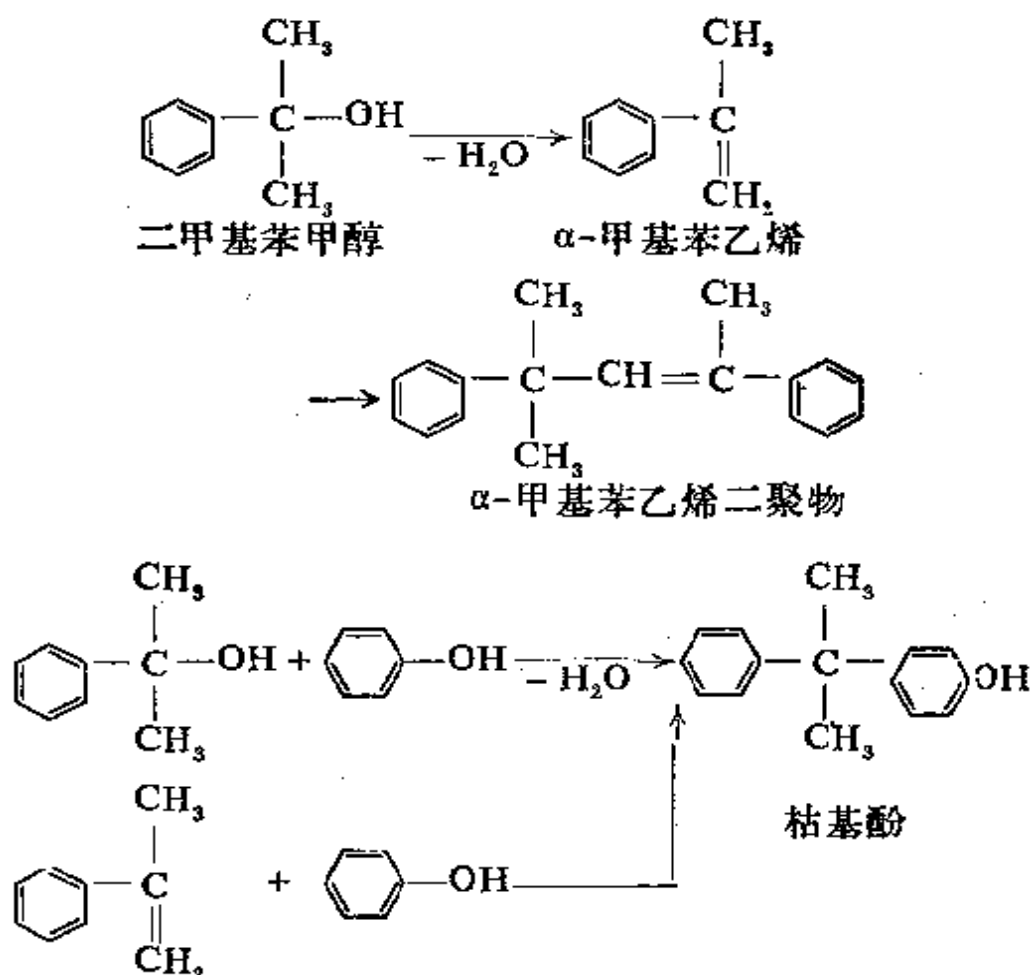


过氧化氢异丙苯在酸性催化剂作用下形成质子化的过氧化

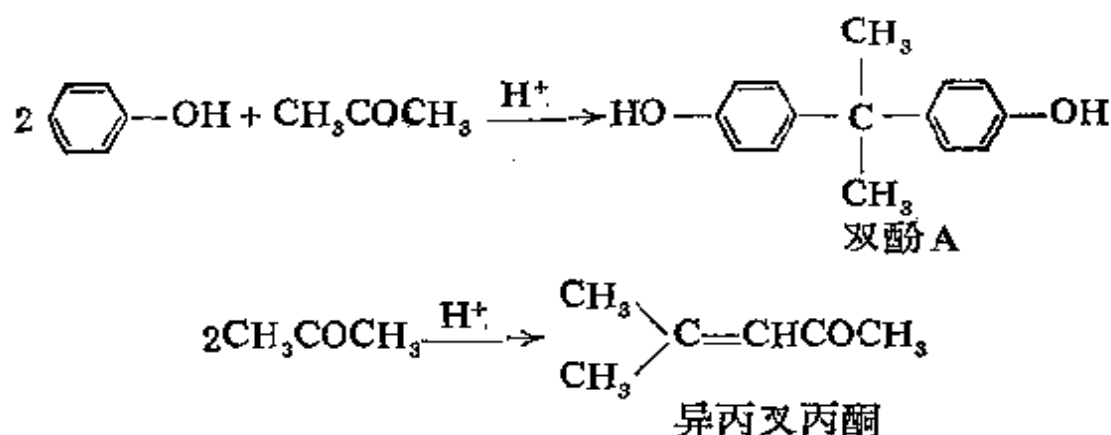


氢物后(反应式1), 第一步先失去一分子水而生成带有正电性氧原子的离子(反应式2)。在失去水分子的过程中, 同时也发生苯基的转移(反应式3)。得到的中间离子最后与水作用而生成苯酚和丙酮并再放出  $H^+$ , 重新引发过氧化氢物分子, 使反应连续进行。

前面提到, 过氧化氢异丙苯的催化分解还会发生一系列的副反应, 生成二甲基苯甲醇、苯乙酮等副产物。这些副产物又能进一步形成其它的副产物, 使催化分解过程变得十分复杂。如由二甲基苯甲醇脱水生成的 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 由于有双键存在, 容易聚合生成二聚物; 二甲基苯甲醇和 $\alpha$ -甲基苯乙烯能与苯酚作用生成枯基酚等。



此外, 分解产物苯酚和丙酮, 在酸的存在下, 还能相互作用形成双酚类化合物, 而丙酮本身则会发生二聚合反应。



这些副产物的生成，不仅降低了苯酚、丙酮的产率，增加了下一步分离提纯的困难，还有抑制分解的作用，使反应不能进行完全。因此在生产过程中，应尽可能减少副反应的发生。

分解作用在60~80°C及常压下进行，反应速度很快，又是强放热反应，因此必须采取有效的措施，以防止骤然放热发生事故。为此应在分解器中设置冷却器，并用大量已分解的冷液来稀释进入的过氧化氢异丙苯液（两者的比例一般为1：3~4），借以缓和分解作用的进行。当然良好的搅拌和传热也是非常重要的。有关生产工艺的安全操作问题，弗莱明，兰布里克斯（Fleming, Lambrix）及尼克松（Nixon）等曾作了详细的评论[22]。

异丙苯过氧化反应和过氧化氢物用离心交换树脂作分解催化剂的工艺流程如图16-9所示。

新鲜异丙苯和循环异丙苯以1：3的配比混合后，经换热器与热氧化液换热，再经加热器热至100°C左右，从氧化塔的顶部送入塔内；脱除酸性气体、固体杂质及油雾后的净化空气则从氧化塔底部通入，使与异丙苯逆流接触，发生过氧化反应。为了便于控制反应的温度，将氧化塔分成许多节（一般分成十节）除顶部第一、二节外，其余各节内都装有盘管，通入冷却水排出反应热，使氧化温度控制在90~110°C的范围内，塔顶几节的温度稍高些，塔底几节稍低些。氧化时所需的10%碳酸钠

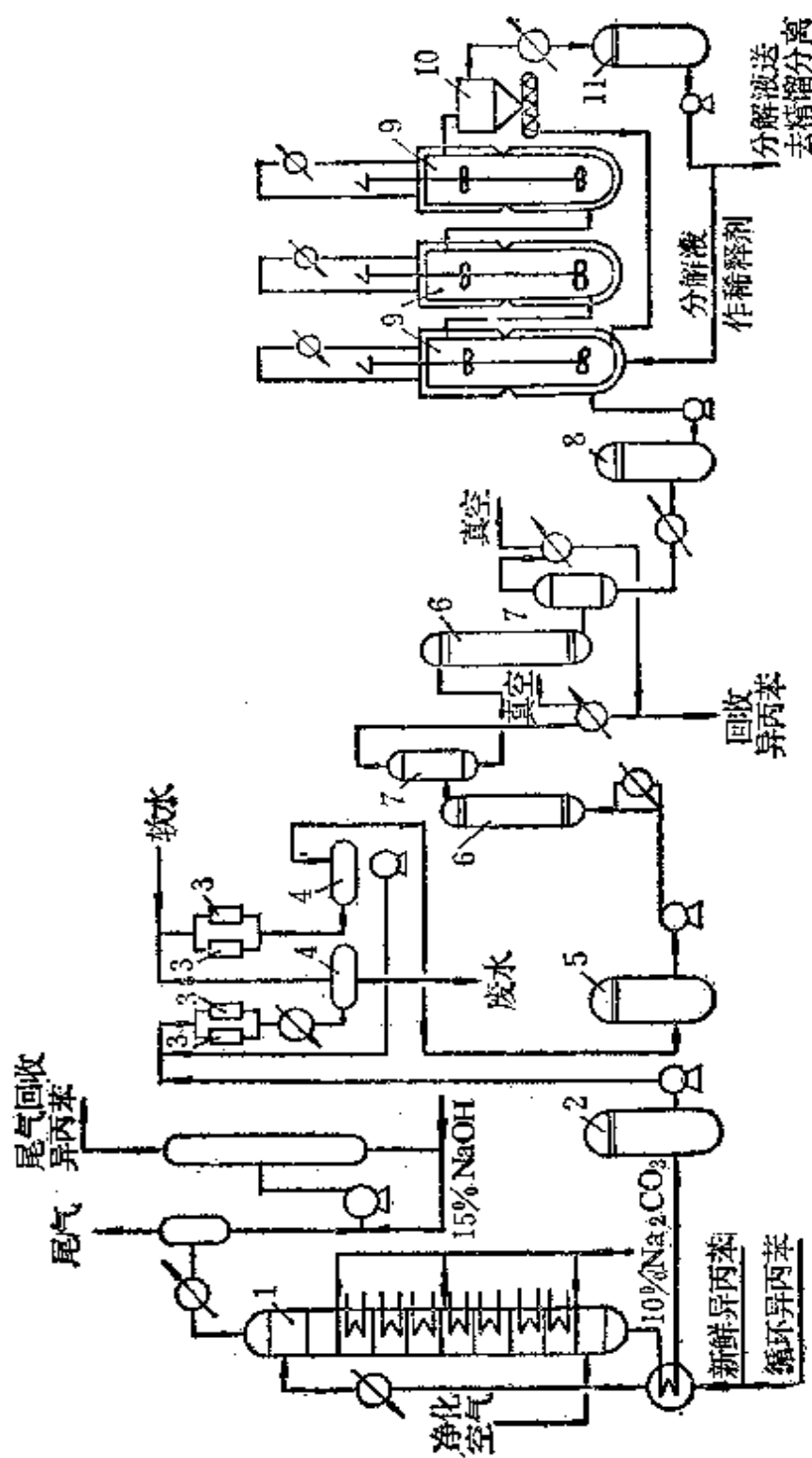


图16-10 异丙苯过氧反应和过氧化氢分解的工艺流程示意

1—氧化塔；2—氧化液贮槽；3—混合器；4—沉降槽；5—中间贮槽；6—真空薄膜蒸发器；7—分离器；8—浓缩氧化液贮槽；9—分解反应器；10—树脂沉降槽；11—分解液贮槽

溶液，从第三、第六、第十节加入，以便溶液能较均匀地分布在反应液中，氧化液pH值控制在3.5~5之间。

反应后从氧化塔顶部放出的尾气，经冷凝后放空。凝液为异丙苯，其中可能含有酸，须经碱洗后回收利用。氧化液从氧化塔底部排出，经换热后，送至氧化液贮槽。气化液中含过氧化氢异丙苯25~30%，经栅板混合器、沉降槽，用软水洗二次脱除钠离子和酸性物质后送至贮槽，以备蒸浓。

过氧化氢异丙苯稀液的蒸浓操作在真空薄膜蒸发器中进行。稀氧化液先经升膜蒸发器，然后经降膜蒸发器，两者的真空度均为750毫米汞柱，升膜出口温度为90°C，降膜出口温度为88°C。氧化液被提浓后，过氧化氢异丙苯含量达80%。蒸出的异丙苯进入气液分离器中分离，经冷凝净化后重新使用。

过氧化氢异丙苯的分解在三个串联的分解反应锅中进行。分解锅中加有阳离子交换树脂催化剂，而为了排除反应热，锅内并装有冷却器及搅拌器，每只分解锅又分为上下两段。

浓缩氧化液中混加分解液稀释后，顺次从第一只分解锅下段进入，经上段流入第二只分解锅的下段，再经第二分解锅上段流入第三分解锅下段。分解作用在常压下进行，并控制反应温度在70°C左右；当分解液中过氧化氢物浓度低于0.2%时，分解即告终止。于是将分解液从第三分解锅上段引出，流入树脂沉降槽，分出的树脂催化剂，用螺旋输送机回到第一分解锅，得到的分解液调整pH值至7~7.5后，送去精馏分离。

分解液组成复杂，需要通过一系列的精馏过程将其分离。首先从混合液中蒸出丙酮，再经一次或二次纯化而得精品；其次分出未作用的异丙苯和水，得到的异丙苯经除去杂质后循环使用；再其次分出 $\alpha$ -甲基苯乙烯，该副产物可经过加氢转变为异丙苯回收利用，或用作聚合物单体。最后得到主产品苯酚，残留的所谓酚焦油，乃由二甲基苯甲醇与少量过氧化氢异丙苯或苯酚的反应而生成，可作为燃料使用，或进行热裂回收苯酚、

异丙苯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯，但热裂回收产物的质量较差。

分解液的分离流程示意如图16-10所示。

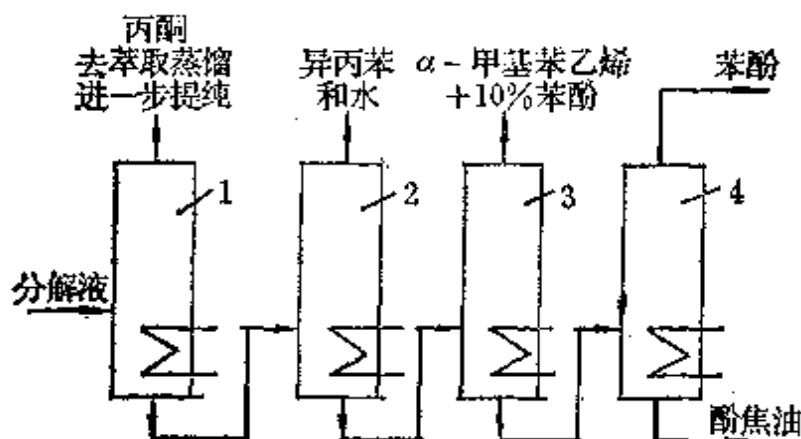
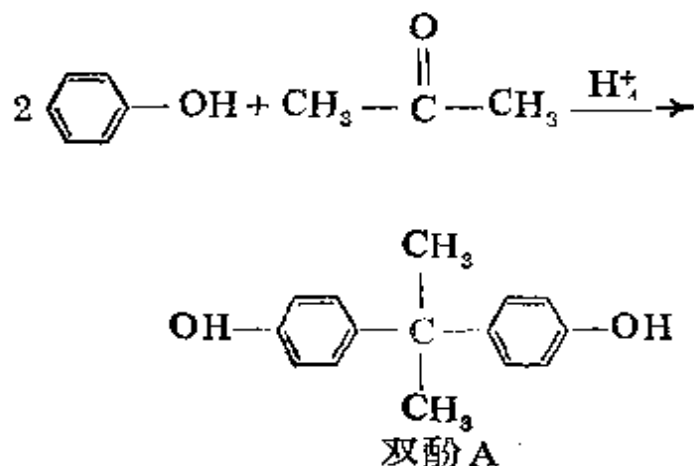


图16-11 分解液精馏分离流程示意

1—丙酮塔；2—异丙苯塔；3— $\alpha$ -甲基乙烯塔；4—苯酚塔

由异丙苯合成苯酚的产率，以异丙苯计可达理论量的92~93%，同时得到大约2%的苯乙酮和6~8%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯。这些副产物也都是很有用的有机品。

苯酚的主要工业用途是制取酚醛树脂。其次是用来合成双酚A，它是生产环氧树脂和聚碳酸酯的主要单体之一。双酚A由苯酚与丙酮的缩合制得，反应式如下：



苯酚在有机合成工业中的应用并不限于作为聚合物的中间体，还广泛用来生产各种各样的有机品，这些制品的产量虽不算大，但在人们的日常生活中，都是直接或间接密切相关的。

可由苯酚合成的有机化合物有水杨酸，乙酰基水杨酸（阿司匹林），2,4-二氯苯氧基乙酸、2,4,5-三氯苯甲基乙酸及五氯苯酚等。前两种是常用的医药，氯代苯甲基乙酸是有效的选择性除草剂，最后一种五氯苯酚则是一种标准的木材防腐剂，此外如其它的卤代苯酚用作杀螨剂，皮革防护剂及杀菌剂等，它们的重要性是不能只以产量来衡量的。

苯酚的烷基衍生物烷基酚用作聚合物单体，抗氧化剂及非离子型表面活性剂；烷基酚的磷酸酯用作增塑剂以及润滑油和汽油的添加剂。苯酚也是生产己内酰胺和苯胺的原料，由苯酚制取己内酰胺的方法，在欧洲较为普遍，用于这方面的苯酚量达到总量的15%。苯酚借氨化作用生成苯胺的方法，所得苯胺的产率比硝基苯的方法高，是目前由苯合成苯胺的两种主要方法之一。苯胺大量用于染料的生产。

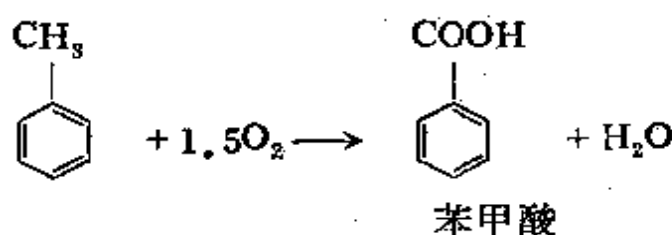
## § 7 甲苯的主要工业用途

甲苯来源丰富，价格低廉，但它在化学工业中的地位，远不如苯和二甲苯重要。当前它的最大用途是使其脱烷基化生成苯，或进行歧化反应转变为苯及二甲苯，以补后两者的不足，其次是用作溶剂及汽油添加剂，真正用于有机合成工业的只有15%左右。预期由甲苯制取苯的方法，今后仍将是苯的主要来源之一。不过近年来各国科学工作者对甲苯在有机合成的应用也进行了大量的研究，并取得了不少的成果；以甲苯为原料来生产己内酰胺、苯酚、苯乙烯、对苯二甲酸等就是其中比较重要的几个例子〔23〕。现举由甲苯制取苯酚的方法加以说明。

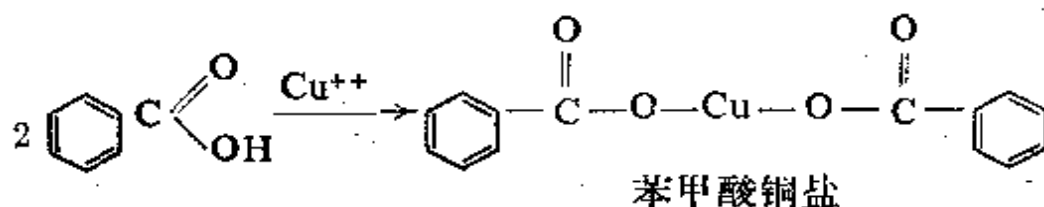
目前合成苯酚最重要的方法是通过异丙苯的路线进行生产，但采用甲苯为原料的生产方法，也已获得很大的进展。根据得到的数据表明，此法的技术经济指标，比氯苯水解法及苯磺酸碱熔法有利得多，并可与异丙苯法相竞争。此法的另一些优点是：所用的原料，除甲苯外只需空气及水蒸气；反应时只

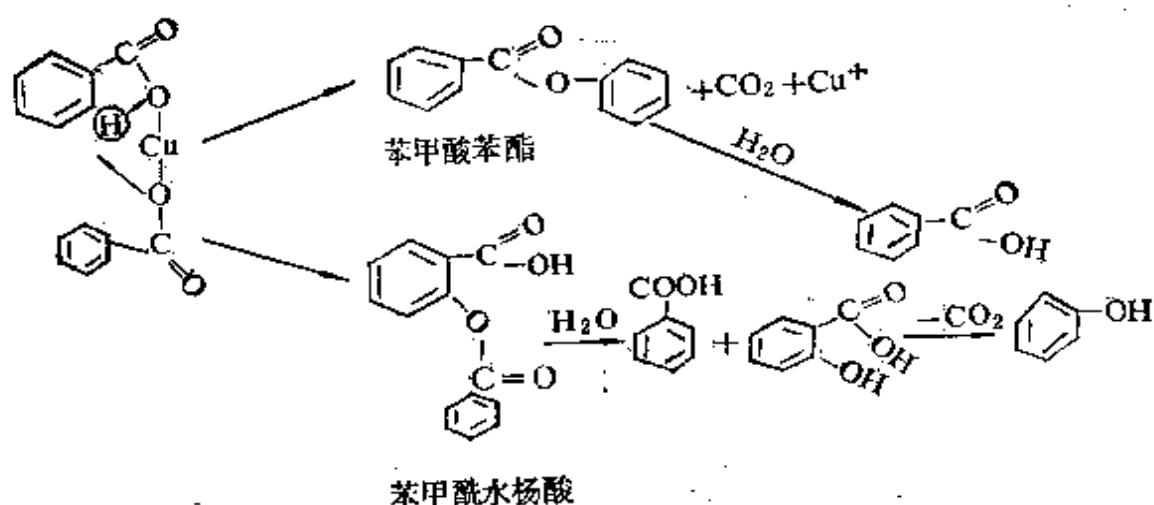
产生二氧化碳，没有其它副产物生成；工艺过程比较简单；设备投资少，水、电消耗量低，甲苯原料价廉易得（比苯便宜20%）。虽然目前由于有些生产技术不够成熟，还不能普遍采用，今后必将有广阔的发展前途[24]。

由甲苯合成苯酚的反应分两步进行：第一步先将甲苯氧化成苯甲酸；第二步再使苯甲酸进一步氧化成苯酚。第一步苯甲酸的制取通常用溴化钴作催化剂，在140~200°C及25~30大气压的条件下，使甲苯与空气或氧进行液相氧化而生成。总反应式如下：



这一步的生产技术已经相当成熟，苯甲酸的产率可达95%以上，这里不再详细讨论。第二步由苯甲酸转变为苯酚的反应是本方法的关键，所得结果的好坏直接影响着此法的发展前景。苯甲酸的氧化过程最初是在液相中进行的，即在含有铜盐催化剂的熔融苯甲酸中于230°C及2~3大气压的情况下通入空气及水蒸气使其转变成苯酚及二氧化碳。反应机理的研究表明，在转变过程中首先产生苯甲酸的铜盐，然后重排成苯甲酸苯酯或苯甲酸水杨酸，再经水解而得到苯酚、苯甲酸和二氧化碳。反应时 $\text{Cu}^{++}$ 被还原成一价铜离子 $\text{Cu}^+$ ，可借氧的作用重新氧化成 $\text{Cu}^{++}$ 。由苯甲酸转变为苯酚的反应式如下：





反应过程中产生的低挥发性副产物会降低反应速度和催化剂的选择性能，必须连续地从侧线放出，以减少它在反应系统中的含量。出来的侧线产物用热水萃取出含有的苯甲酸，并将苯甲酸萃取液送入蒸发器提浓回收。不溶于水的萃余残渣含有铜盐，不能直接进行焚化处理，因为把重金属微尘进入大气中是环境保护所不允许的。这就需要采用特殊的焚化设备。此外，液相氧化的苯酚产率比较低，在实际生产中，有逐渐被气相法代替的趋势。

最近美国鲁姆斯公司研究成功了一种新颖的气相氧化法<sup>[25]</sup>。该法是他们在研究氨氧化反应的基础上发展起来的，据说所用的新型铜基催化剂可容许在15000小时<sup>-1</sup>很高的空间速度下进行反应，单程转化率为50%，选择性接近90%，反应器的生产能力可达每升每小时1公斤，大约比一般液相法的产量大10倍。

鲁姆斯气相氧化法不会产生焦油和非挥发性物质，而液相法则无法避免的。这可能是由于生成的苯酚迅速地从反应区中引导出来，从而排除了苯酚进一步反应形成焦油杂质的缘故。此外气相法的操作温度和压力都比较高，并采用了超压操作的共沸物分离器，这也有利于能量和产物的回收，并大大节省了



水、电等公用工程的费用。鲁姆斯气相法的工艺流程如图16-11所示。

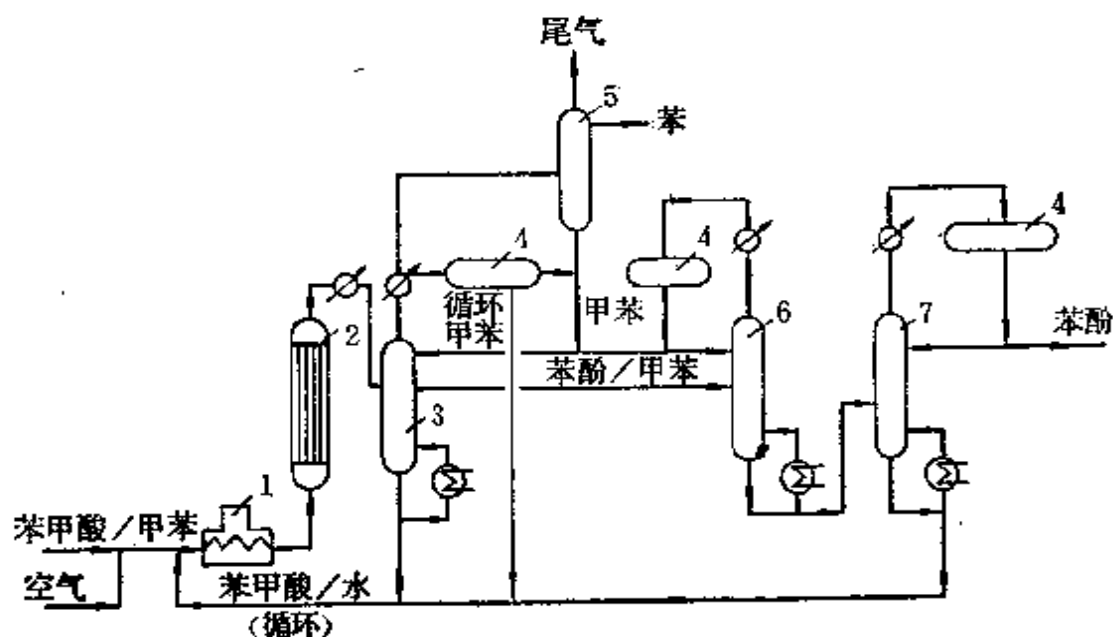


图16-12 鲁姆斯气相法制苯酚的工艺流程示意

1—加热器；2—气相反应器；3—共沸物分离器；4—冷凝器；

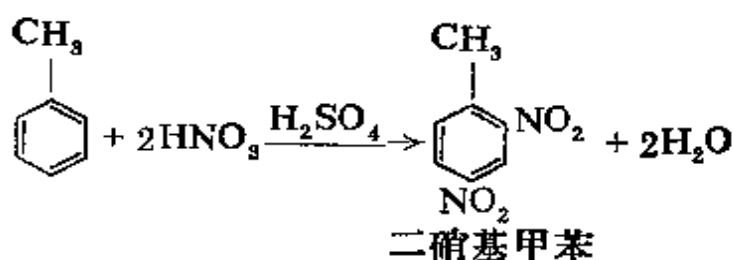
5—尾气处理设备；6—甲苯蒸馏塔；7—苯酚精馏塔

来自甲苯氧化工段的苯甲酸与空气及苯酚精馏塔返回的循环苯甲酸充分混合，通过加热器使之汽化并热至反应温度后，送入反应器进行气相氧化。出来的反应气体冷凝后进共沸物分离器，在这里从顶部分出低沸物，经回收苯及甲苯后尾气放空；底部分出未作用的苯甲酸返回反应系统循环使用；而从侧线出来的苯酚-甲苯混合物，送至甲苯蒸馏塔，并从顶部分出甲苯返回循环系统。塔底釜液进苯酚精馏塔，苯酚从顶部蒸出，经冷凝后一部分作回流，其余部分作为产品送入贮槽。主要含苯甲酸及水的塔底釜液与前面各股回收的苯甲酸汇合同返回反应系统循环使用。

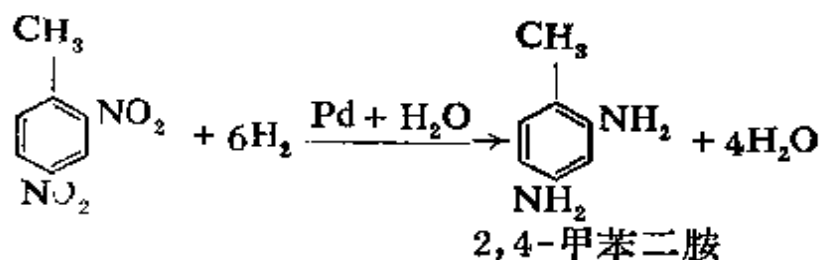
甲苯的一个较新的应用是生产甲苯二异氰酸酯。生产过程的第一步是甲苯用硝酸-硫酸混合酸进行标准的硝化反应生成二硝基甲苯；第二步也是一般通用的方法，即二硝基甲苯在液相中进行氢化还原生成相应的二胺类2,4-甲苯二胺，典型的催化

剂是酸性或碱性溶液中的铁、锡或锌。现在则大多采用水存在下的氢化方法，用钯或铂作为反应的催化剂，这时生成的胺能够溶解于水中。反应在65~80°C的温度下进行，不需加压。得到的2,4-甲苯二胺水溶液经过滤除去催化剂后，借常压蒸馏法从水中分离出来。反应的第三步是使甲苯二胺在邻-二氯苯惰性溶剂中及低温下（0~5°C）与光气发生反应。光气化反应是逐步进行的。各步的反应式表示如下：

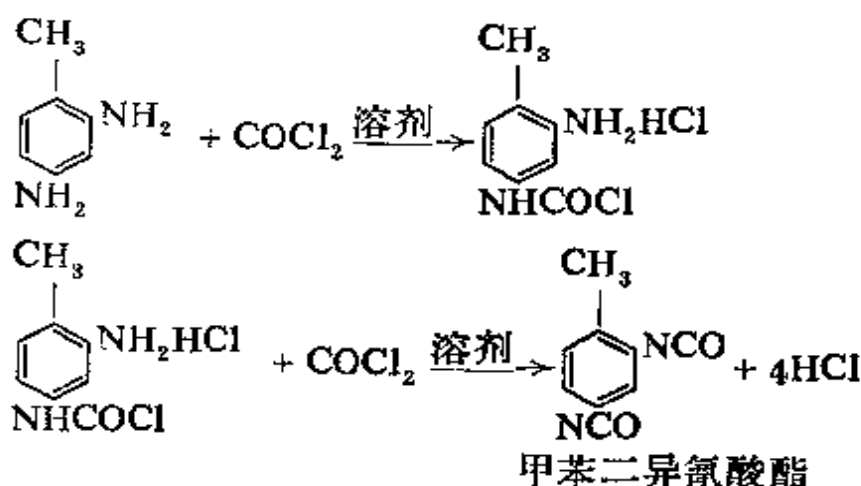
### 1. 硝化反应



### 2. 氢化还原反应



### 3. 光气化反应

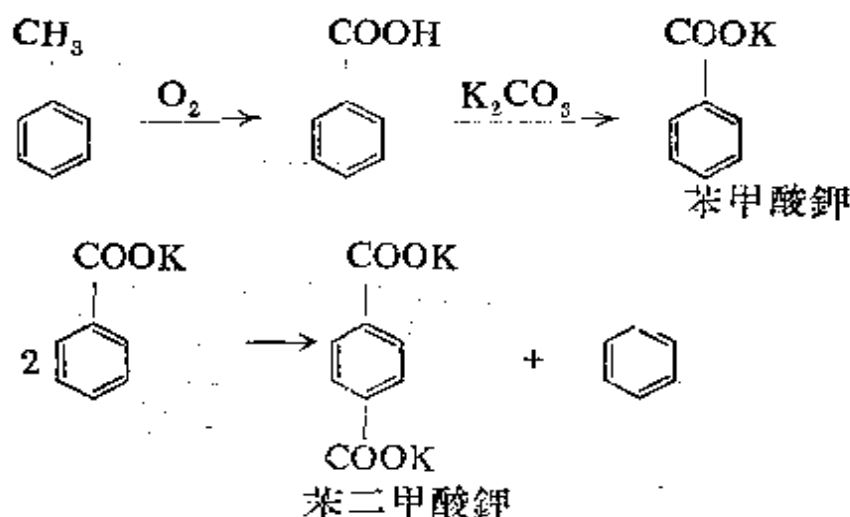


反应系统由三个反应器组成。第一反应器形成的淤浆送至第二反应器，在140~160°C进一步用光气加以处理，最后进入第三反应器，在110~115°C温度下通入惰性气体进行吹洗，并

在这里发生最后的转化。也可以将光气从第三反应器引入，在反应系统中与胺液逆流接触，以进行连续操作。得到的溶液是2,6-和2,4-甲苯二胺的混合物，两者的比例通常为1:4。将溶液过滤除去不溶残渣，再用常压蒸馏蒸出大部分溶剂，然后进入精馏分离塔，在2~5毫米汞柱低压下从塔顶馏出甲苯二异氰酸酯。有时为了使生产过程更为经济合理，常再设置第三个塔，以便从第二塔的釜液中回收有用的物质。

异氰酸酯特别是甲苯二异氰酸酯是生产聚氨酯类树脂的基础，目前已成为一个重要的工业。甲苯二异氰酸酯是用来生产聚氨酯类泡沫塑料。

甲苯在作为聚酯纤维的原料方面也是对二甲苯的竞争对手。因为生产聚酯纤维所需的对-苯二甲酸，既可以用对-二甲苯来制取，也可以用甲苯来制取。以甲苯为原料的生产路线主要有两条，即雷克 (Raecke) 法及氯甲基甲苯法。雷克法是先使甲苯氧化成苯甲酸，制成钾盐后，用氟化镉或苯甲酸镉作催化剂，在410~430°C并用CO<sub>2</sub>保持10~15大气压的条件下，使苯甲酸钾发生歧化反应而生成对苯二甲酸钾及苯。应该注意的是反应体系中必须完全除去水分和含有活性氢原子的化合物，否则将严重影响歧化反应的效果。各步的反应式如下：

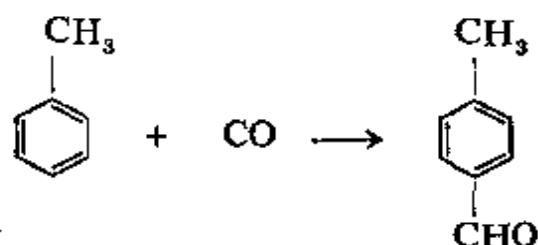


将反应产物溶解于水，滤去催化剂，然后使滤液酸化沉淀出对苯二甲酸。如果把上述操作分两步进行，并用苯甲酸作酸化

剂，则回收的钾还可以重新使用。采用这种方法能够得到纯度很高的对苯二甲酸，产率达95~98%。

另外一种由甲苯制取对苯二甲酸的方法是通过氯甲基甲苯的途径。甲苯在70°C与浓盐酸和多聚甲醛作用得到氯甲基甲苯后，再在90°C时用40% HNO<sub>3</sub>氧化成甲苯酸，最后在160°C及20大气压条件下用空气及少量浓硝酸使其进一步发生氧化反应，这时生成的邻苯二甲酸溶于硝酸中，而将不溶解的对苯二甲酸用离心过滤机把它分离出来，再经纯化而得成品。

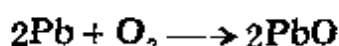
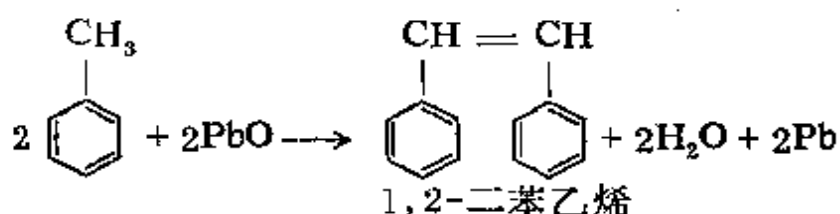
还有一种方法是先使甲苯与一氧化碳发生羰基化反应生成对甲基苯甲醛，反应式如下：



对甲基苯甲醛

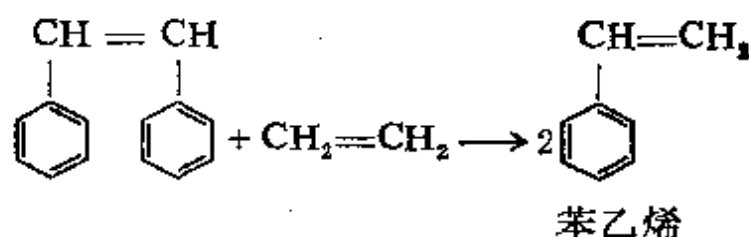
上述过程用三氟化硼及氟化氢作催化剂，所得对-甲基苯甲醛的产率很高，以消耗甲苯计可达理论量的96%。将对甲基苯甲醛进行氧化能很容易地生成对苯二甲酸。此法有发展前途。

甲苯在常压 600°C 及氧化铅（用铝酸镁作载体）催化剂的存在下，能相互发生氧化脱氢偶合反应而生成1,2-二苯乙烯，产率为67%，同时约生成27%的苯。反应时氧化铅被还原成金属铅，可借空气氧化法进行再生[26]。



二苯乙烯经净化后，与乙烯以1:5的分子比在500°C及略高于大气压的条件下，用CaO-WO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>作催化剂进行反应就生成苯乙烯。二苯乙烯的转化率为74%，而以消耗二苯乙烯计

的苯乙烯产率则可达99%。



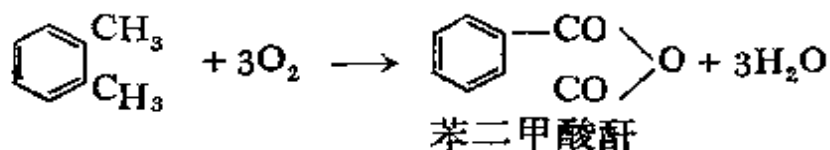
这个方法的特点是选用价格比苯便宜的甲苯作原料，同时所需的乙烯量只有乙苯法的一半。如果今后甲苯的价格仍能保持比苯便宜的有利地位，这条生产路线是有发展前途的。

## § 8 二甲苯的主要工业用途

### 一、邻二甲苯的工业用途

在二甲苯的三种异构体中，以邻二甲苯和对二甲苯较为重要。邻二甲苯在工业上的主要用途是作为制取邻苯二酸酐的原料。邻苯二酸酐最初由萘的氧化制得，但现在大约有75%是由邻二甲苯的气相氧化生成的<sup>[27]</sup>。

邻二甲苯的氧化反应在过量空气的存在下进行，通常多用 $\text{V}_2\text{O}_5$ 作催化剂，反应条件随反应器结构和催化剂组成的不同而有所改变，当用载在 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 上的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 及 $\text{TiO}_2$ 作催化剂时，典型的反应条件如下<sup>[28]</sup>：温度 $375\sim 435^\circ\text{C}$ ，压力10磅/英寸<sup>2</sup>表压，催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，邻苯二酸酐产率85%。

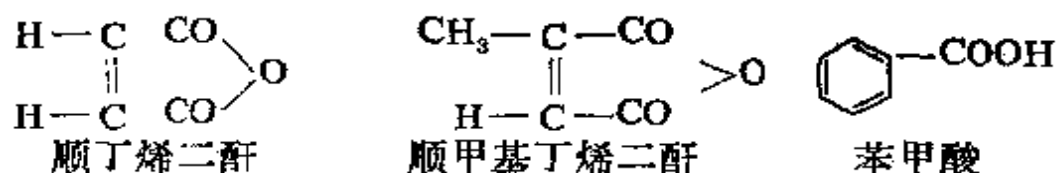


在上述反应中，催化剂是关键。选用性能优良的催化剂不仅可以适当降低反应的温度，还可以减少空气的用量，使每单位体积（标准状态）空气中的二甲苯含量由一般的40克/米<sup>3</sup>增至60克/米<sup>3</sup>，从而提高了反应设备的生产能力。目前在工业上已经应用的除上述的催化剂外，也可采用 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 或其它类似的复合物。催化剂的制备过程是一个复杂的

艺术[29]。

邻二甲苯氧化的反应器多采用多管式固定床，流化床系统是1965年才开始发展起来，在逐步推广中。

在邻二甲苯的氧化过程中，常生成少量顺丁烯二酐、顺甲基丁烯二酐及苯甲酸等副产物，其中顺丁烯二酐能够很经济地加以回收。



二甲苯的氧化是一个强放热反应，反应热用以发生蒸汽，产生的蒸汽仅一部分用于本装置，剩余部分可供其它部门使用。

由邻二甲苯制邻苯二酐的工艺流程如图16-12所示：

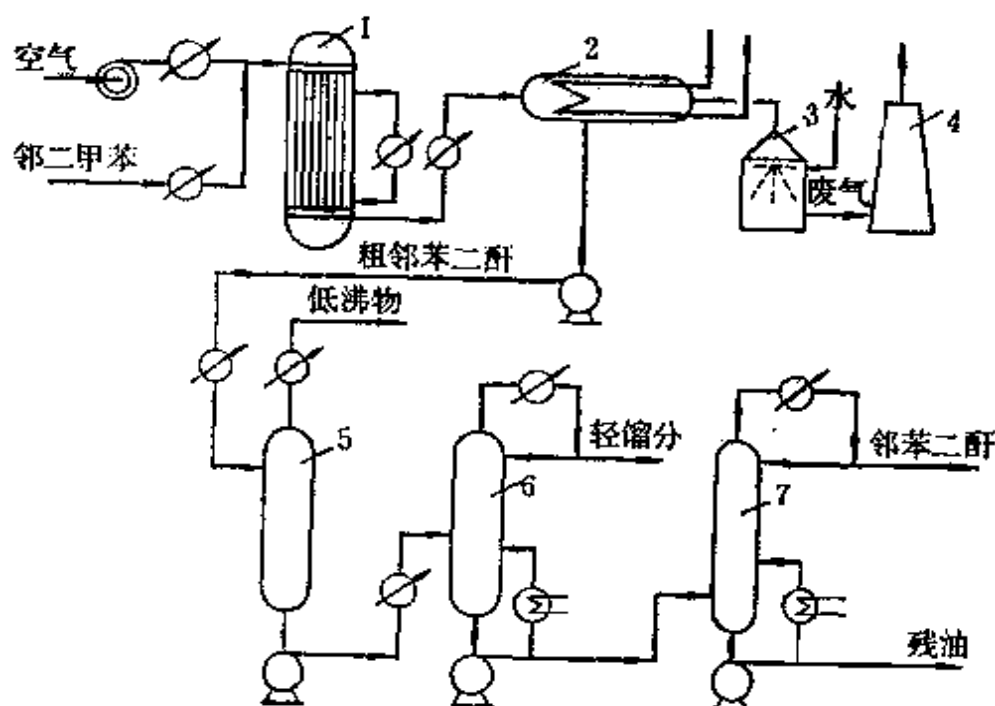


图16-13 邻二甲苯借空气氧化制邻苯二酐的工艺流程示意

1—反应器；2—冷凝器；3—洗涤器；4—烟道；5—预分解器；6—汽提塔；7—精馏塔

邻二甲苯蒸气与压缩空气经预热并混合后，自上而下通入充有新型 $V_2O_5$ 催化剂的多管反应器中，在 $375\sim 435^\circ\text{C}$ 及10磅/英寸<sup>2</sup>(表压)的条件下进行气相氧化。产生的反应热借管外的循环熔盐引出，用以发生本装置自身所需的蒸汽。

从反应器底部出来的气体产物，先在气体冷却器中预冷，然后送入分离系统，使邻苯二甲酸酐在一个自动控制周期性冷却或加热的转换冷凝器中进行升华提纯。在装料期间，转换冷凝器借进入的冷油被冷却，装料以后，粗邻苯二甲酸酐借通过冷凝器的循环热油把它熔化，并将此熔融的粗制品收集在贮槽中。

离开转换冷凝器的尾气仍含有少量副产物和微量邻苯二甲酸酐。为此必须进水洗涤塔进行清洗，或通过催化煅烧或热煅烧加以清除。洗涤水主要含顺丁烯二酸，可用本法设计者发展的专用设备经济地将其回收。当把上述两套设备结合使用时，过程中没有废水排放出来。

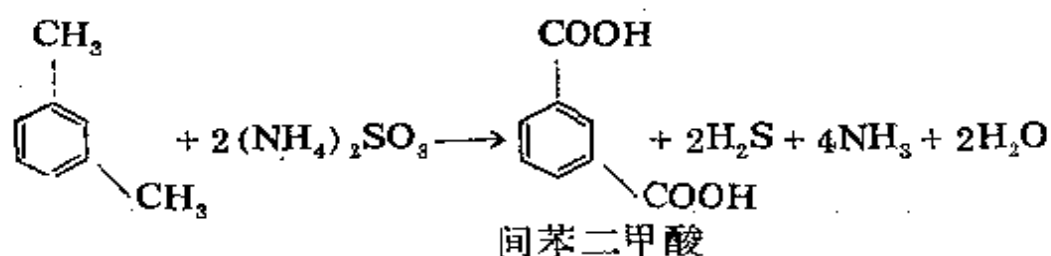
将粗邻苯二甲酸酐用泵从贮槽打入连续加热的预理工段，使少量邻苯二甲酸转变为酸酐，并由此使粗邻苯二甲酸酐送入两塔组成的连续蒸馏系统，先在第一塔中除去轻馏分，然后在第二塔中除去高沸点残渣而得邻苯二甲酸酐精品。

邻苯二甲酸酐的主要用途是制取聚氯乙烯的增塑剂，其次是合成醇酸树脂。其它的方面包括染料、干性油改进剂、阻燃剂以及用于交联剂和热固性合成树脂的生产等。

## 二、间二甲苯的工业用途

间二甲苯在三种异构体中是发展最慢的，当前它在工业上的最大用途是异构化成比较重要的邻二甲苯和对二甲苯。在有机合成中的主要应用则是生产间苯二甲酸，而新近发展起来的应用则是借氧化氨解法使之生成间苯二腈，用于农药及高聚物的生产。

通常间苯二甲酸是间二甲苯用亚硫酸铵作氧化剂进行液相氧化而生成：



氧化反应分两步完成，因为第二个甲基的氧化要比第一个困难得多，根据不同的要求分步进行氧化，可以得到较好的结果。

另外一种生产间苯二甲酸的方法是，它既可以用间位与对位的混合二甲苯作原料，也可以用单一的异构体。间二甲苯和对二甲苯的沸点非常接近，从混合二甲苯中制取纯粹的间二甲苯是相当困难的，这个方法则可以免去上述的麻烦。氧化过程在液相中进行。将混合二甲苯溶于醋酸溶剂中，以钴或锰盐作催化剂，溴化物作促进剂，取空气作氧化介质，在200°C及25~30大气压的反应条件下进行液相氧化，生成的间苯二甲酸易溶于醋酸，而对苯二甲酸则不溶，借过滤分离后，再经提纯而得成品，转化率95%，产率80%。

间苯二甲酸的工业用途与邻苯二甲酸类似，主要也是生产聚酯类高分子化合物，得到的产物具有很好的坚韧性、耐磨性、回弹性和抗裂性，由间苯二甲酸制成的醇酸树脂也有较强的耐磨性和抗腐蚀性，但它的加工比较困难。

近年来间苯二甲酸高聚物在纤维、薄膜和玻璃增强塑料的领域中有了较大的发展，制得的纤维和薄膜，能在225°C高温下使用，对于玻璃增强塑料的制品，甚至可以用于更高的温度。

### 三、对二甲苯的工业用途

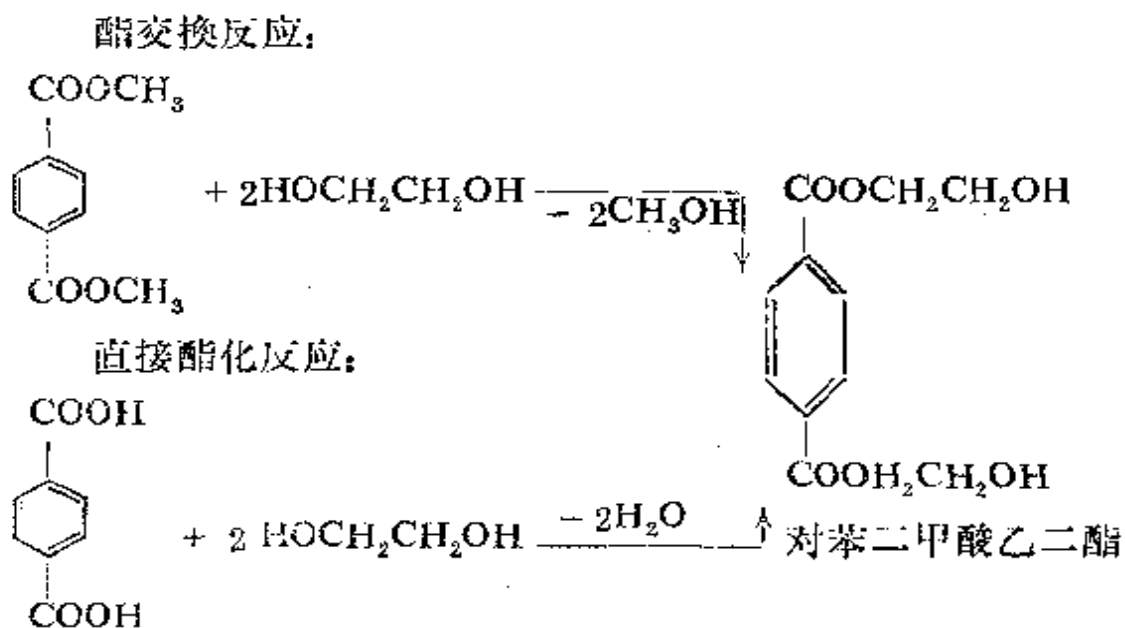
对二甲苯在三种异构体中最为重要，它的最大用途是制取对苯二甲酸及其二甲酯，用以生产聚酯类合成纤维。这种纤维产品最初由英国制出，称为特丽纶 (Terylene)，很快扩展到全世界，美国称达克纶 (Dacron)，我国称涤纶或“的确良”。由于这类纤维具有强度大、耐腐蚀、结实耐磨等优点，由它制成的



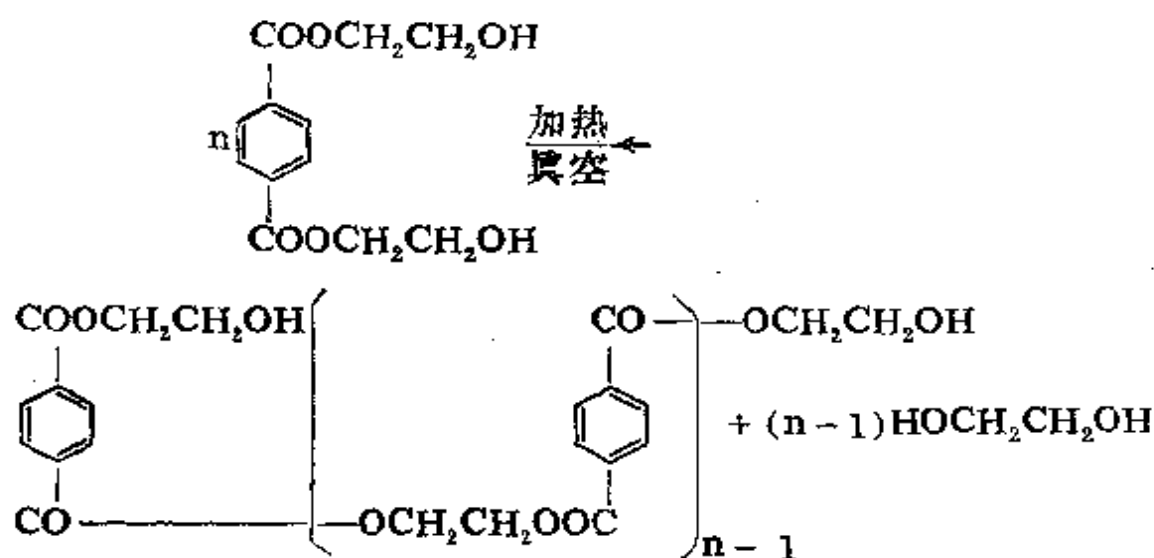
服装挺括滑爽、经穿耐用、易洗快干，深受人们的喜爱；此外，在国民经济各部门中也有着广泛的应用。更由于技术水平的提高，生产成本不断下降，在价格上已能与棉花、羊毛等天然纤维相竞争，因此近年来发展很快，其产量已超过其它化学纤维而跃居第一位。

聚酯纤维是一类由二元酸和二元醇缩聚制得的聚合物，因分子结构中含有酯基， $R-COOR'$ ，故称为聚酯，而用这种聚酯制成的纤维则称为聚酯纤维，它的主要品种就是由对苯二甲酸或其二甲酯与乙二醇缩聚而得的聚对苯二甲酸乙二醇酯，即我们称为涤纶的合成纤维。

生产涤纶的方法有两种：这两种方法的差别就在于制取单体的过程有所不同。第一种方法以对苯二甲酸二甲酯为原料，在 $230^{\circ}\text{C}$ 及酯交换催化剂（0.05%醋酸锌）的存在下与乙二醇发生酯交换反应生成对苯二甲酸乙二醇酯单体；反应时甲基逐渐被乙二醇基所取代而析出甲醇，当全部甲醇被蒸出后，酯交换反应即可认为结束。另一种方法用对苯二甲酸作原料，与乙二醇直接进行酯化反应而生成单体。得到的单体先在 $280^{\circ}\text{C}$ 蒸出过量的乙二醇，再使其在真空下自行缩聚而形成聚对苯二甲酸乙二醇酯。反应式如下：



缩聚反应:



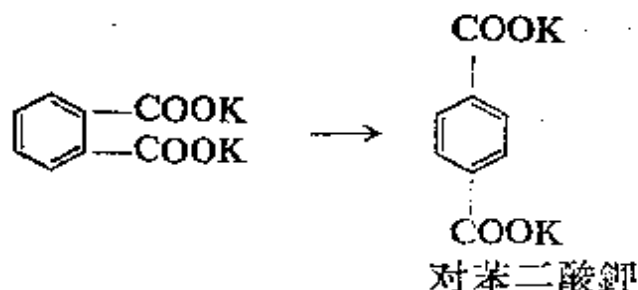
从化学观点来看，直接酯化法似乎比较简单，但在实际生产中存在着不少困难。首先是对苯二甲酸在一般情况下完全不溶于水及氯仿、醚、醋酸等有机溶剂中，只有在高温、高压下，方能稍稍溶解；其次加热时并不熔化，升华温度又在  $300^\circ\text{C}$  以上。此外，由对二甲苯氧化成对苯二甲酸的反应也是相当复杂的；在氧化过程中常生成许多副反应杂质，已被鉴定的就有对甲基苯甲酸、4-羧基苯甲醛、对乙酰甲基苯甲酸、对甲基苯甲醛、间苯二甲酸、苯甲酸、邻甲基苯甲酸苯乙酮、对甲基苯酚、3,6-二羧基茚酮等十余种，也使对苯二甲酸的纯化增加很大的困难。由于上述这些原因，很长时间得不到高纯度聚合级的对苯二甲酸。直到1963年春，才由日本的帝人株式会社 (Teijin) 以亨凯尔-I (Henkel-I) 法为基础进行试生产，这是一种借助邻苯二甲酸钾盐异构化反应的制造方法。两年以后，日本三菱 (Mitsubishi) 化学公司又根据苯甲酸钾歧化反应的亨凯尔-II (Henkel-II) 法建立了自己的工厂。这两种方法都不是采用对二甲苯的直接氧化法生产的，工艺过程比较复杂，产率也低，不能实现大规模的生产。为了满足合成纤维工业迅速发展的需要，在对二甲苯的直接氧化法及对苯二甲酸的纯化等方面进行了大量的研究，但阿莫科化学公司 (Amocochemical) 法和

莫比尔化学公司法已具备工业化生产条件。它们都采用空气的直接氧化法，以醋酸作为对二甲苯的溶剂，在钴基催化剂的存在下，通入空气进行液相氧化，但选用的促进剂、反应的条件和提纯的方法等是不同的。有关这方面的专利文献，曾由M西泰格 (M. Sittig) 作了详细的评述<sup>[30]</sup>。下面简要叙述各种方法的生产，并重点介绍阿莫科法的工艺流程。

### 1. 亨凯尔-I 法

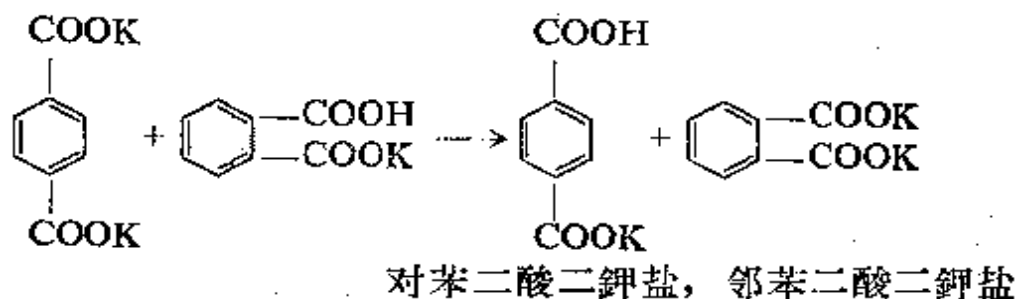
此法的生产过程为邻苯二酸钾的异构化、对苯二酸钾的提纯和钾的回收等三个步骤：

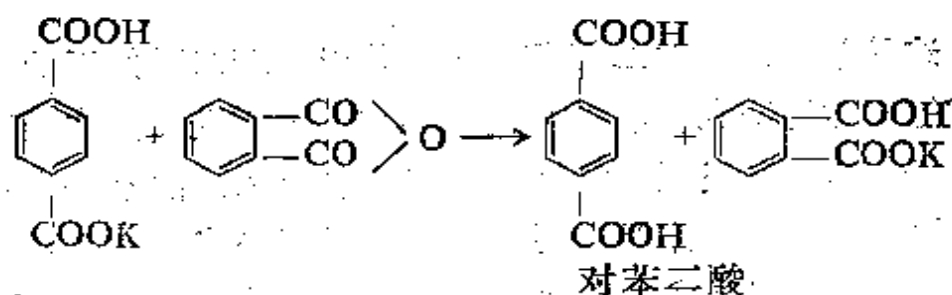
(1) 异构化反应 邻苯二酸钾在 400°C、5 ~ 20 大气压的 CO<sub>2</sub> 压力及锌或镉基催化剂的存在下进行异构化反应而生成对苯二酸钾：



(2) 纯化 将得到的对苯二酸钾溶于水，借过滤法除去水不溶物，再用活性炭进行脱色处理。

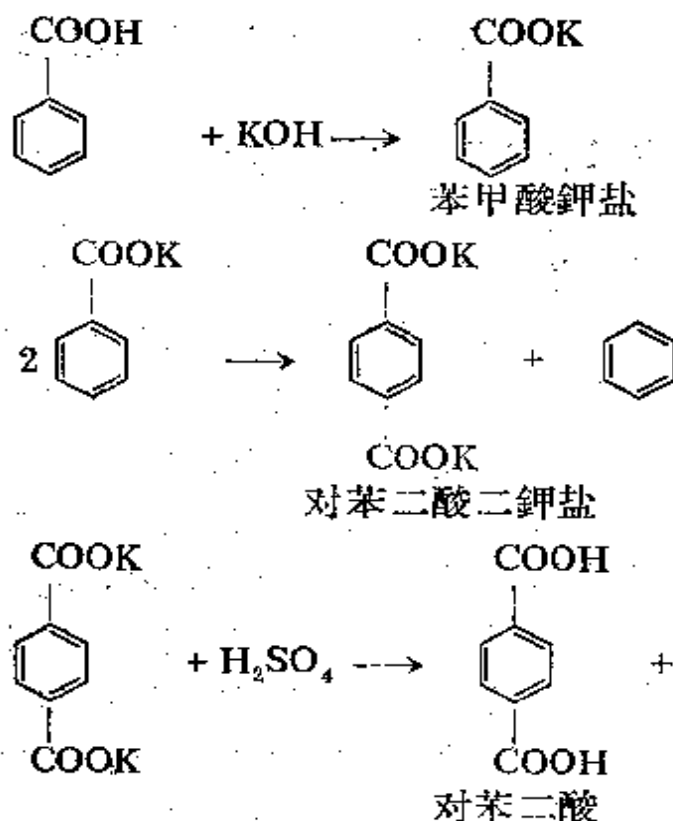
(3) 钾的回收 这一步的化学反应包括下面两个过程：先使纯化的对苯二酸二钾盐与酸性邻苯二酸一钾盐溶液作用，形成的对苯二酸一钾盐被沉淀出来，而使同时生成的邻苯二酸二钾盐保留在水中；分出的对苯二酸一钾盐再在水中与邻苯二酸酐反应，这时对苯二酸一钾盐被酸化成高纯度的对苯二酸从溶液中析出，得到的邻苯二酸一钾盐溶液，经净化后重新用于对苯二酸二钾盐的酸化。反应式如下：





## 2. 亨凯尔-Ⅱ法

此法借苯甲酸钾的歧化反应转变为对苯二酸二钾盐和苯，其反应式如下：



苯甲酸钾与催化剂（苯甲酸锌或苯甲酸镉）充分混合并干燥后，在400°C及较亨凯尔-Ⅰ法稍高的CO<sub>2</sub>压力下进行连续歧化反应。得到的对苯二酸二钾盐加水溶解，通过活性炭层进行脱色处理，并除去其中不溶于水的杂质；最后用硫酸酸化沉淀出对苯二酸，再经纯化而得成品。

此法钾的回收过程曾试图用弱酸如二氧化硫或二氧化碳等作酸化剂，但不如上法简单。

## 3. 阿莫科法

这是第一个由对二甲苯直接氧化成对苯二酸的工业方法。空气的氧化过程在含有钴及锰基催化剂的醋酸溶剂中 和  $200^{\circ}\text{C}$  及稍高于20大气压（以能保持液相状态为度）的条件下，用溴化物如NaBr或HBr作促进剂进行液相反应来实现。需要注意的是在上述条件下，反应介质具有强烈的腐蚀性，应该采取必要的防腐措施。

粗对苯二酸的提纯包括高温高压下的催化加氢和重结晶两个部分。催化加氢的目的是使含有的主要杂质4-羧基苯甲醛还原为对甲基苯甲酸，同时也将其它的有色物质氢化成容易分离的化合物。

重结晶部分由三个串联的结晶器组成。将加氢处理过的对苯二甲酸溶液，通过压滤机滤去催化剂及不溶性杂质后，送入结晶系统，在控制温度下蒸去部分溶剂的办法从溶液中结晶出高纯度的对苯二甲酸。得到的纯对苯二甲酸，用离心分离机过滤分出后，送入干燥器干燥以得成品。对二甲苯借空气氧化法生产高纯度对苯二甲酸的工艺流程如图16-13所示。

对二甲苯与含有醋酸钴催化剂（有时也加醋酸锰）及溴化钠促进剂的醋酸液充分混合后进入氧化反应器，在  $200^{\circ}\text{C}$  及 20 大气压的  $\text{CO}_2$  压力下，从反应器底部通入空气进行液相氧化。出来的反应液导入气液分离器进行气、液、固三相分离；气体送去回收带出的醋酸及未作用的二甲苯后放空；大部分醋酸溶剂及二甲苯送脱水塔脱水后返回反应器循环使用；得到的粗对苯二甲酸固体送入干燥器中充分干燥后进一步精制，以达到纤维级高纯度的要求。

经干燥后的粗对苯二甲酸在混合槽中与循环醋酸溶剂形成悬浮液，用泵打入溶解槽，在  $225\sim 275^{\circ}\text{C}$  及压力下通入含有饱和水蒸气的氢气，促使对苯二甲酸溶于加压的溶剂中，然后送入氢化反应器，在钨基催化剂的存在下，与饱和器送来的氢发生加氢反应，使其中的主要杂质4-羧基苯甲醛还原为对甲基苯甲酸，同时也将其它有色物质氢化成无色并易于分离的化合

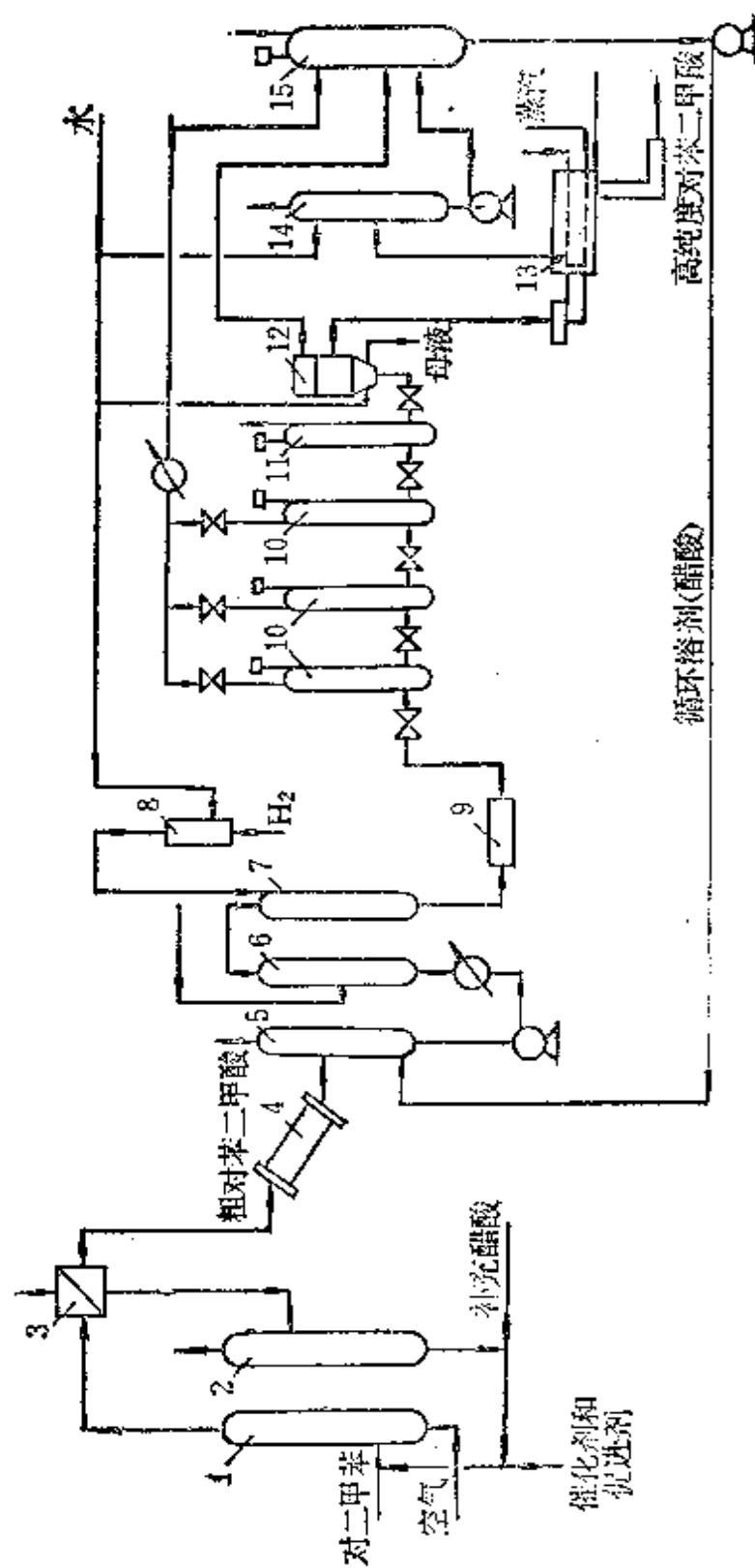


图16-14 对二甲苯借空气氧化法生产纤维级对二甲苯的工艺流程示意

1—氧化反应器；2—脱水塔；3—分离器；4—干燥器；5—混合槽；6—溶解槽；7—氯化反应器  
8—气体顶热饱和器；9—过滤器；10—结晶槽；11—分离器；12—离心机；13—干燥器；14—洗  
漆塔；15—循环溶剂贮槽

物。从氯化反应器出来的反应液经压滤机滤去催化剂及不溶性杂质后，送入结晶系统，借控制溶液温度情况下蒸出部分溶剂的办法结晶出高纯度的对苯二甲酸。反应液经过三个结晶槽，使含有的对苯二甲酸基本上都已结晶出来，于是将此悬浮液先送入分离器脱气减压，然后打入离心分离机过滤，分出的高纯度对苯二甲酸晶体，用少量水冲洗后，借螺旋输送机送入干燥器，用热惰性气体进行干燥以得成品。

产率高和公用工程费用低是此法的主要特点。以对二甲苯计的对苯二甲酸收率，可达理论量的95%以上。氧化反应放出的反应热，以发生蒸汽的形式加以回收，生成的蒸汽足以供应本装置的需用。此法制得的工业级对苯二甲酸，也可用来生产纤维级对苯二甲酸二甲酯。

#### 4. 莫比尔法<sup>[31]</sup>

对二甲苯的氧化反应也用钴基催化剂，但不加溴化物促进剂。反应在比较缓和的温度（130°C）下进行。采用甲乙酮作为催化活化剂是这个方法的主要特点。生产过程如下：

对二甲苯、甲乙酮及催化剂与循环回来的醋酸溶剂充分混合后进入反应器，在130°C及加压下通入空气或氧气进行氧化反应。出来的反应产物先经气体分离器脱气，然后送入压滤机，除去醋酸溶剂，并用贮槽送来的醋酸洗涤数次，于是再将此粗对苯二甲酸与醋酸形成淤浆液。下一步是连续升华过程，即把对苯二甲酸液分散在过热水蒸气中，加入钨催化剂，同时通入氢气使杂质发生催化加氢作用，然后通过管式加热炉将对苯二甲酸升华气化，再经催化剂过滤器及灰尘过滤器除去催化剂及不挥发杂质，最后加入低温水蒸气及软水使高纯度对苯二甲酸冷凝下来以得精品。

对苯二甲酸及其二甲酯主要用于聚对苯二甲酸乙二酯合成纤维和薄膜的生产。对苯二甲酸及其二甲酯这两种原料的产量大致相等，今后的倾向将是朝着对苯二甲酸的方向发展，因为直接用游离酸来生产纤维可以简化生产工艺，降低成本。

除了上述的主要用途外，对苯二甲酸也用来制取其它的酯类，至少有两种聚酯类已经显示出越来越大的重要性，它们是不饱和聚酯和聚对苯二甲酸二丁酯，后者是一种热固性工程塑料，是注射模塑制品中发展最快的塑料之一。对苯二甲酸也少量用于除莠剂、粘合剂、油漆涂料的生产以及作为动物饲料的添加剂。

### 参 考 文 献

- [1] Hyd. proc. and pet. Ref., Nov.1963. p.141.
- [2] U.S.P. 3,183,233, 3,200,163.B.P. 905,051.
- [3] The oil & Gas J., Sept.26, 1977, p.p.55~58.
- [4] Chem.Eng., Jan.5, 1976, p.p.90~91.
- [5] Monsanto Company U.S.P. 3,387,053.
- [6] Foster Grant Co. U.S.P. 3,424,808.
- [7] Halcon International Inc. Belg. p.659,161.
- [8] Phillips petroleum Co., U.S.P. 3,304,693; Dow Chemical Co., G.P. 1,247,295.
- [9] U.S.S.R. 182,697.
- [10] Monsanto Company, U.S.P. 3,409,688.
- [11] Standard Oil Co.of Indiana, U.S.P. 3,335,197.
- [12] B.P. 1,232,966; 1,238,468.
- [13] U.S.P. 3,330,878; 3,294,856.
- [14] Can.J. Eng, 7(2), 183~187(1969).
- [15] U.S.P. 3,511,887.
- [16] U.S.P. 3,410,920.
- [17] U.S.P. 3,371,125.
- [18] Chim.Ind. (Milan), 51(4), 343~50(1969).
- [19] Balandin Neftekhimiya, 7(4), 544~47(1967).
- [20] U.S.P. 3,344,201.
- [21] Hyd.proc. 55(3), 91~96(1976).



- [22] *ibid* 55(1), 165~196(1976).
- [23] *ibid* 58(1), 194~195(1979).
- [24] *ibid* 57(11), 125(1978).
- [25] *ibid* 57(11), 127(1978).
- [26] CHEMTECH, 7(3), 140(1977).
- [27] Chem.and Eng.News, Oct. 31, 1977, p.8.
- [28] Hyd.proc., 56(11), 194(1977).
- [29] Dumas and Bulani, "Oxidation of Petrochemicals Chemistry and Technology" John Wiley & Sons, New York 1974, p.54.
- [30] M. Sittig, "Aromatic Hydrocarbons, Manufacture and Technology" Noyes Saunby Data Corp. Park Ridge N.J., 1976, p.p.269~297.
- [31] E.C.N., April 16, 1971, p.36.